1935 № 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК

СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

VII СЕРИЯ

ОТДЕЛЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК



BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

DE L'UNION DES RÉPUBLIQUES SOVIÉTIQUES SOCIALISTES

VII SÉRIE

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES

МОСКВА — ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ПРИМЕР СТАНДАРТНОЙ ЦИТАТЫ · EXEMPLE DE CITATION

И. И. Привалов. Граничная задача теории функций.
ИМЕН, 1935, № 2, стр. 301.

I. Privalov. Sur un problème limite de la théorie des fonctions.
BAS-MN, 1935, № 2, p. 301 (en russe).

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР

Июнь 1935 г.

Непременный секретарь академик *В. Волгин*

Сдано в набор 22 марта 1935 г. — Подписано к печати 14 июня 1935 г.

160 (153—312) стр. (22 фиг.) + 1 табл.
Формат бум. 72 × 110 см. — 10 1/8 печ. л. — 42 000 тип. зн. в печ. л. — Тираж 3000
Ленгорлит № 18915. — АНИ № 793 — Заказ № 1550

Типография Академии Наук СССР. В. О., 9 линия, 12

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1935
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

КОММУТАЦИЯ ПРИ ТОЛЧКООБРАЗНОЙ НАГРУЗКЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАШИНАХ ПОСТОЯННОГО ТОКА[1]

К. И. ШЕНФЕРА И С. Б. ЮДИЦКОГО

§ 1. Одним из основных условий надежной работы коллекторной машины является удовлетворительное состояние ее коммутации. Это вполне понятно, так как надежность эксплоатации коллекторной машины сильно зависит от состояния коллектора. Известно, что машины постоянного тока (например, двигатели для прокатных станов и тяговые двигатели) принуждены часто работать при нагрузке, имеющей «толчкообразный» характер.[2] В связи с этим исследование коммутации машин постоянного тока при толчкообразной нагрузке представляет как теоретический, так и практический интерес. Неудовлетворительная коммутация, т. е. появление практически недопустимого искрения, как известно, может быть вызвана следующими причинами:

1) Причины искрообразования механического характера связаны, главным образом, с вибрациями щеток. Последние могут быть вызваны: а) выступанием коллекторных пластин; б) выступанием пластинок слюды или миканита; в) эксцентричным расположением оси коллектора; г) неудовлетворительной конструкцией щеткодержателя.

2) Вторая причина искрообразования может быть связана чрезмерно большой разностью потенциалов между смежными коллекторными пластинами.

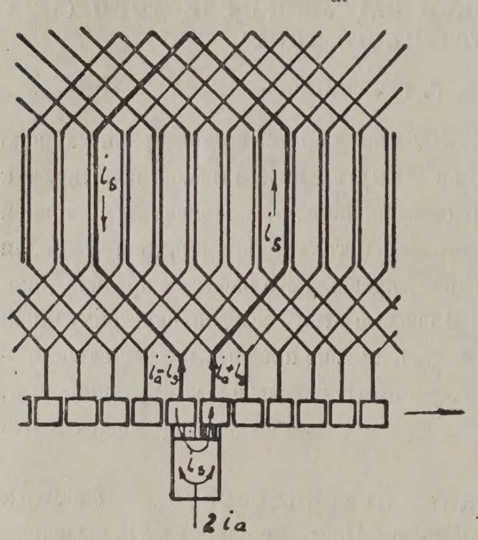
3) Наибольшую сложность представляют собой те явления, которые сопровождаются искрением щеток, вызванным неправильным процессом ком-

[1] Доклад, читанный академиком К. И. Шенфером на сессии Академии Наук, в Москве, в декабре 1934 г.

[2] Нужно отметить, к сожалению, что условия удовлетворительности коммутации при толчкообразной нагрузке в электротехнических нормах СССР и также и VDE не отражены, последние только предусматривают перегрузку при стационарном режиме. Для стационарного режима наиболее тяжелые условия в отношении коммутации предъявляют нормы для тяговых двигателей постоянного тока. Согласно нормам, каждый двигатель должен быть испытан в течение 60 секунд током, равным удвоенному значению часового тока; при этом двигатель не должен получить никаких механических повреждений, ни кругового огня, и коллектор не должен утратить способность дальнейшей работы без всякой чистки и исправлений.

мутации. Известно, что причина плохой коммутации является чрезмерная величина реактивной э. д. с. $e_r = L\frac{di}{dt}$, индуктируемой в коротко-замкнутой секции; последняя, как известно, создает добавочный ток $i_s = \frac{e_r}{R}$, вызывающий неравномерное распределение плотности тока под щеткой (фиг. 1). Условием хорошей коммутации является наиболее полная компенсация этой реактивной э. д. с. e_r магнитным полем дополнительных полюсов.

При толчкообразной нагрузке в коротко-замкнутой секции наводится, кроме реактивной э. д. с. $e_r = L\frac{di}{dt}$, еще другая э. д. с., индуктируемая изменяющимся потоком главных полюсов $e_t = \frac{d\Phi}{dt} W$ (где W — число витков в секции).



Фиг. 1. Распределение плотности тока в рабочем контакте щетки под влиянием добавочного тока i_s (реактивной ЭДС e_r).

Особенно большое влияние оказывает на коммутацию э. д. с. e_t в сериесных тяговых двигателях, где вместе с током якоря растет поток возбуждения Ф.

При «толчкообразной» нагрузке часто встречаются следующие затруднения, связанные с неполной компенсацией э. д. с., индуктированных в коротко-замкнутой секции.

а) Магнитный поток дополнительных полюсов, вследствие демпфирующего действия токов Фуко в массивных сердечниках дополнительных полюсов и станине, запаздывает в своих изменениях по отношению изменения тока якоря.

б) Вследствие влияния магнитного насыщения дополнительных полюсов при больших токах нарушается пропорциональность между изменением тока машины и потока в коммутационной зоне.

Неполнота компенсации э. д. с. в коротко-замкнутой секции при толчках тока будет тем больше, чем больше насыщена машина и чем быстрее по времени происходит процесс нарастания тока нагрузки.

До сих пор не было в технической литературе опубликовано достаточно полных исследований коммутации в машинах постоянного тока при нестационарных процессах. В настоящей работе сделана попытка заполнить этот пробел.

§ 2. Исследование производилось в Машинной лаборатории ВЭИ, причем объектом испытания служил тяговый двигатель завода «Динамо» ДБ$_{-2}$ с часовой мощностью 73.1 квт.

Как известно, двигатель электровоза или моторного вагона за время движения на перегоне нагружены крайне неравномерно. Толчки тока у тягового двигателя обычно появляются при пуске в ход, при отрыве дуги от воздушного провода и при включении двигателя. Сколь неравномерна бывает обычно нагрузка тягового двигателя,— показывает фиг. 2, на которой изображены кривые движения и изменения тока для электропоезда (эти кривые взяты из отчета испытания моторного оборудования на Северной железной дороге, произведенного бригадой ВЭИ).[1]

§ **3.** Для опытов был взят, как было указано выше, тяговый двигатель постоянного тока последовательного возбуждения, с дополнительными полюсами электромеханического завода «Динамо».

Данные этого двигателя следующие:

Часовой режим

Мощность на валу (киловатт)	73.1
Напряжение (вольт)	600
Сила тока (ампер)	132 А.
Число оборотов в минуту	700
К. П. Д. на валу	90.3 %
Число полюсов	4
Число щеточных болтов	2
Число щеток на одном болте	2
Размер щеток (мм)	15 × 45 × 60
Сорт щеток (твердый)	«Т»
Число коллекторных пластин	131
Число перекрываемых щеткой пластин	2

§ **4.** Для опыта были спарены две машины одинаковой часовой мощности (73.1 квт), из которых одна работала мотором, а другая — нагрузочным генератором (см. фиг. 3). Во время опытов наблюдались следующие «толчки» тока:

1) При напряжении $U = 250$ вольт «толчек» тока достигал 240 ампер с продолжительностью нарастания тока, равной 0.1 сек.

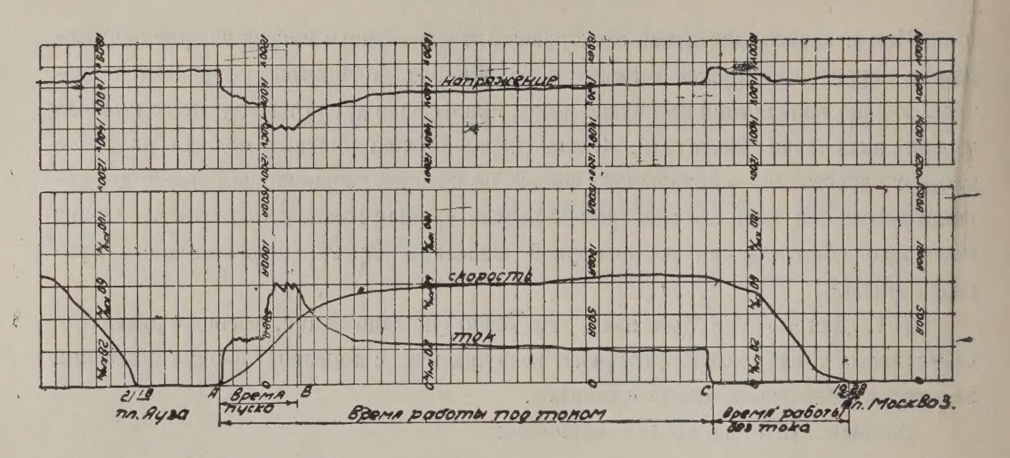
2) При напряжении $U = 500$ вольт толчек тока достигал 240 ампер с продолжительностью нарастания тока, равной 0.07 сек.

§ **5.** Метод исследования. Для определения степени удовлетворительности коммутации при стационарных режимах применяется целый ряд методов. К этим методам, как известно, относятся:

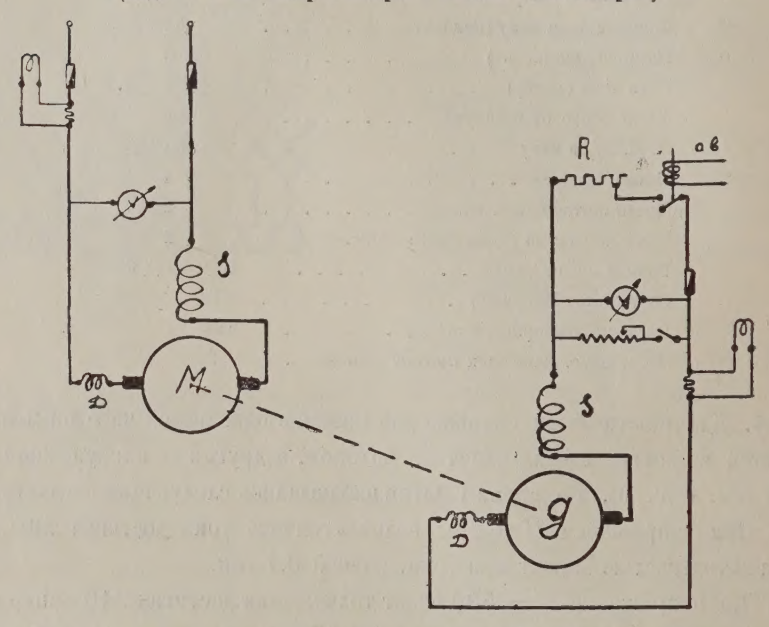
1) Снятие потенциальной диаграммы под щеткой (кривые Арнольда).

2) Метод разрезной щетки (К. И. Шенфер).

[1] При вышеуказанном испытании моторного оборудования на Северной железной дороге оказалось, что пусковой толчок тока в моторе ДП—150 достигал 320—375 ампер, что составляет 1.5—1.84 часового тока.



Фиг. 2. Кривые движения электропоезда на уч. Лосиноостровская — Москва. (Езда 13 XI на четырех моторах с полным полем моторов.)



Фиг. 3. *M* — якорь мотора; *g* — якорь генератора; *S* — обмотка возбуждения главных полюсов; *D* — обмотка дополнительных полюсов; *R* — нагрузочный реостат; *ab* — автомат включения.

3) Измерение напряжения на коллекторе под щеткой.

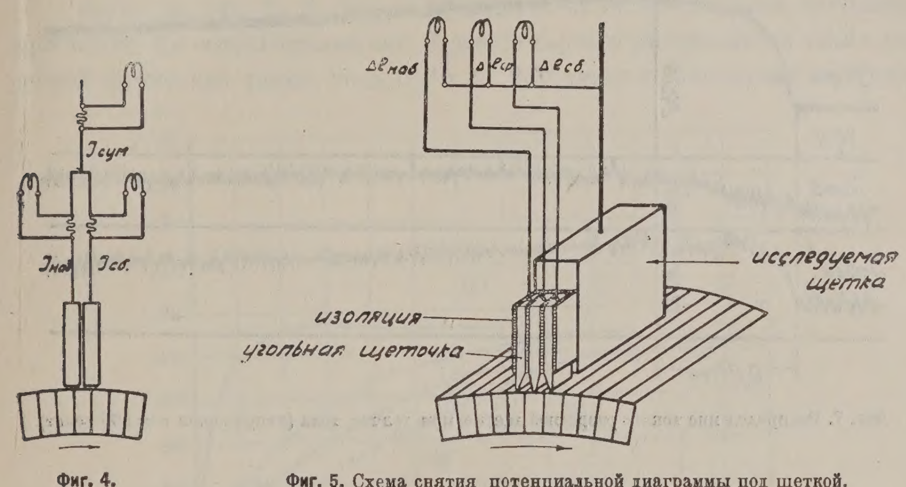
4) Метод оценки на глаз (Дженераль Электрик).[1]

В настоящей работе был применен 1, 2, 3 методы исследования коммутации.

[1] Для того, чтобы снизить фактор субъективности при оценке искрения на-глаз при определении качества коммутации, на американском заводе «Дженераль Электрик» пользуются специальной шкалой искрения. По этой шкале искрение разбито на 12 ступеней от безискровой коммутации о накала щетки.

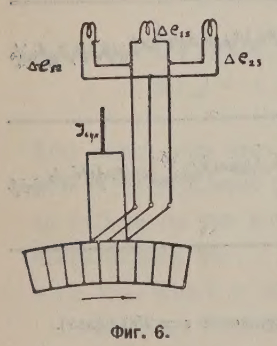
1) Исследование коммутации при помощи разрезной щетки было осуществлено следующим образом.

Щетка была разрезана на две равные части, которые были соответствующим образом изолированы одна от другой, скреплены опять в одну щетку и изолированы снаружи, после чего щетка вставлялась в щеткодержатель (фиг. 4).



Фиг. 4. Фиг. 5. Схема снятия потенциальной диаграммы под щеткой.

С целью создания бо́льшей рельефности протекания процесса, вторая смежная щетка (не разрезная) того же болта была снята. Ток сбегающей $I_{сб}$ и набегающей $I_{наб}$ половины щетки и также суммарный ток записывались при помощи шлейф осциллографа. В момент открывания затвора осциллографа при помощи специального автомата производился «толчек» тока и осциллографировались токи в сбегающем и набегающем краях щетки, а также суммарный ток щетки ($I_{сб}$, $I_{наб}$, $I_{сум}$) во время «толчка».

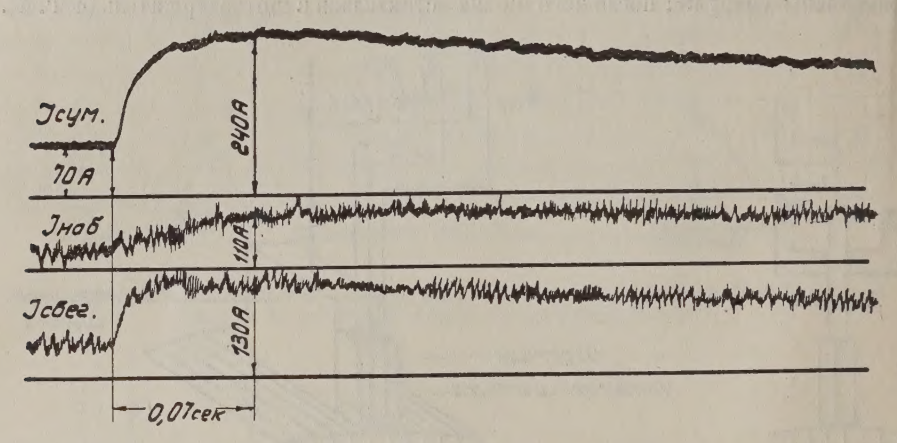


Фиг. 6.

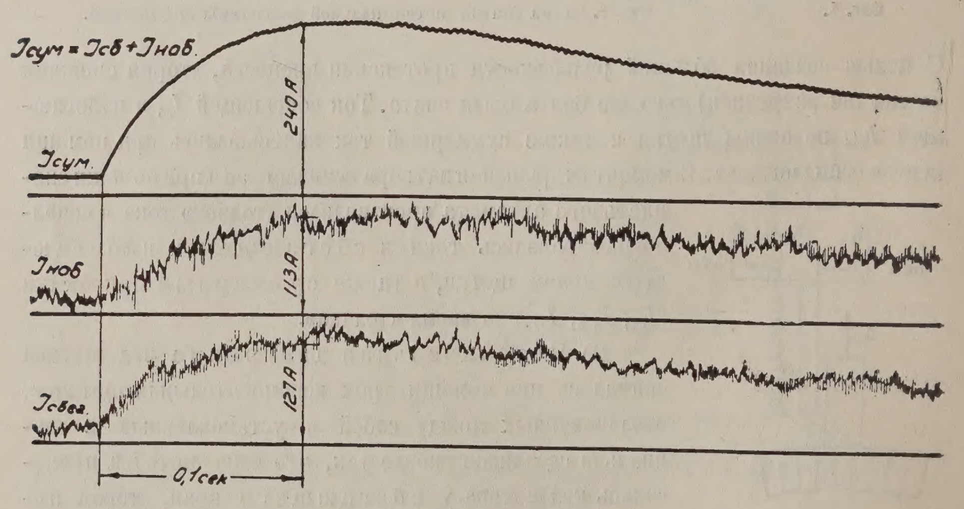
2) Потенциальная диаграмма под щеткой снималась при помощи трех вспомогательных щеточек, изолированных между собой и установленных в специально сделанное гнездо так, что одна щеточка прикасалась коллектора у сбегающего края, вторая посредине, а третья у набегающего края исследуемой щетки (фиг. 5). При этом первые концы от трех шлейф, при помощи которых записывалось переходное падение напряжения исследуемой щетки, были приключены к трем вспомогательным щеточкам, вторые же их концы были присоединены к исследуемой щетке.

3) При исследовании коммутации применялся также следующий метод: измерялась разность потенциалов на коллекторе между краями щетки,

а также между краями и серединой щетки.[1] Практически этот метод был осуществлен таким образом. Три отдельные вспомогательные щеточки, изолированные друг от друга, были установлены так, что одна прикасалась коллектора у сбегающего края, вторая — набегающего края и третья —



Фиг. 7. Распределение тока в разрезной щетке при толчке тока (напряжение $v = 500$ вольт).



Фиг. 8. Распределение тока в разрезной щетке при толчке тока (напряжение $\varepsilon = 250$ вольт).

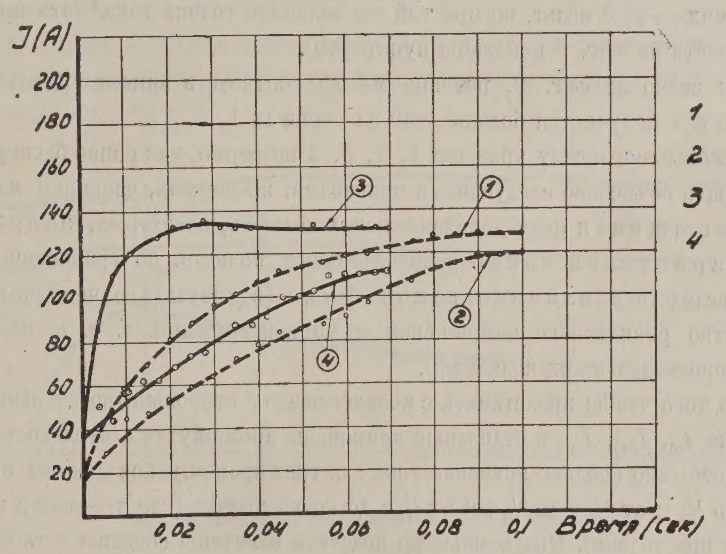
у середины исследуемой щетки (фиг. 6). Нажим на вспомогательные щеточки для создания наилучшего контакта осуществлялся специальной пружиной (не показанной на фиг. 6). Щеточки были присоединены к шлейфам так, чтобы одна

[1] По Дрейфусу опасность кругового огня возникает при напряжении между краями щетки, равном около 8 вольт.

шлейфа записывала напряжение на коллекторе между краями щетки Δe_{13}, а две другие — между краями и серединой Δe_{12}, Δe_{23}.

§ 6. Результат исследования. При помощи вышеописанной схемы и методов было проведено исследование коммутации тягового двигателя ДБ—2, технические характеристики которого были даны выше.

Далее на фиг. 7, 8, 10, 12 приводится часть осциллограмм, полученных при опыте. На осциллограмме фиг. 7 дается картина распределения тока в разрезной щетке при толчке тока с 70 до 240 ампер и напряжении генератора



Фиг. 9. Распределение тока под щеткой при толчке тока (построено на основании осциллограм фиг. 7 и 8).

1. $I_{сб}$ при E = 250 вольт 3 $I_{сб}$ при E = 500 вольт

2. $I_{наб}$ » » » » 4 $I_{наб}$ » » » »

500 вольт (при этих опытах была применена схема фиг. 4). На осциллограмме фиг. 8 представлено распределение тока в разрезной щетке при толчке тока с 30 до 240 ампер при меньшем напряжении генератора 250 вольт. На основании осциллограмм фиг. 7 и 8 были построены кривые изменения токов в функции времени в одном и том же масштабе (фиг. 9).

На фиг. 9 линии 3, 4 показывают протекание кривых тока в сбегающем и набегающем крае; из сравнения этих кривых видно, что ток в набегающем крае запаздывает в своем изменении, вследствие чего сбегающий край щетки оказывается перегруженным бо́льшим током. Вследствие этого появляется неравномерное распределение плотности тока под щеткой, причем перегруженным бо́льшею плотностью тока оказывается сбегающий край щетки (см. кривую сбегающего края 3).

Как видно из сравнения кривых 3 и 4, максимальное расхождение между соответствующими ординатами этих кривых получается в начале процесса, вследствие запаздывания действия дополнительных полюсов и связанного с этим наличия в коротко-замкнутых секциях больших дополнительных токов. К концу нестационарного процесса получается более полная компенсация реактивного напряжения и точки кривых 3 и 4 начинают сближаться.

На том же рисунке показаны кривые изменения токов в сбегающей и набегающей половине экспериментальной щетки при другом, меньшем напряжении на зажимах — 250 вольт, но при той же величине толчка тока[1] (эти кривые 1, 2 для ясности на фиг. 9 показаны пунктиром).

Как видно из фиг. 9, разница между соответствующими ординатами для кривых 3 и 4 получается больше, чем для кривых 1, 2.

Расхождение между кривыми 1, 2, 3, 4 по форме, как ранее было указано, может быть объяснено следующими причинами: во-первых, влиянием магнитного насыщения цепи дополнительных полюсов, во-вторых, запаздыванием нарастания токов дополнительных полюсов по сравнению с током якоря, вследствие влияния токов Фуко (в результате чего получается неравенство реактивного напряжения и компенсирующей э. д. с. индуктированной дополнительными полюсами).

Для того чтобы представить с количественной стороны относительные величины тока $I_{сб}$, $I_{наб}$, $I_{сум}$ в отдельные временные промежутки длительности толчка тока, подсчитано среднее значение тока для трех промежутков времени: от начала толчка до $^1/_3\,\tau$; от $^1/_3\,\tau$ до $^2/_3\,\tau$ и от $^2/_3\,\tau$ до конца толчка (где τ—время нарастания тока при толчке). Полученные из подсчета величины сведены в таблицу 1.

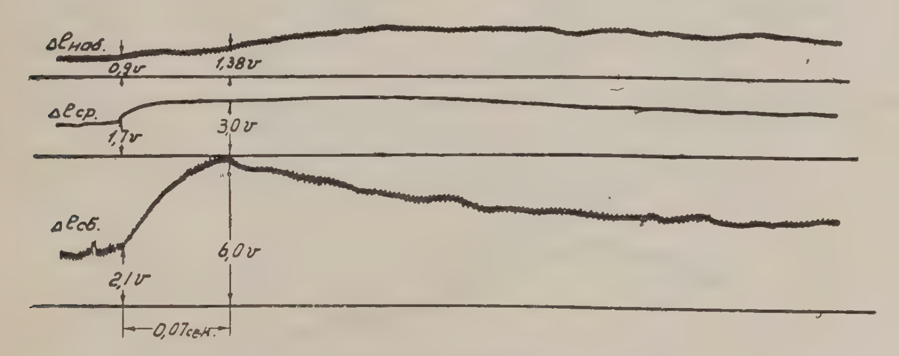
Таблица 1

Осц. (№ фиг.)	Напряжение вольт	Промежуток времени	Распределение токов в %		
			$I_{сум}$	$I_{наб}$	$I_{сбег}$
7	500	1	100	34.5	65.5
7	500	2	100	39	61
7	500	3	100	45.7	53.7
8	250	1	100	41	59
8	250	2	100	45.5	54.5
8	250	3	100	47	53

[1] Это было достигнуто путем соответствующего уменьшения величины сопротивления R (фиг. 3) с таким расчетом, чтобы максимальная величина тока в обоих случаях V = 250 в и V = 500 в были равны.

На основании осциллограмм фиг. 7 и 8, кривых фиг. 9 и данных таблицы 1 можно сделать следующий вывод: при «толчке» нагрузки ток в сбегающей половине щетки нарастает значительно быстрее, чем в набегающей половине. Эта разница нарастания максимальна в первый промежуток времени, когда скорость нарастания нагрузочного тока наибольшая. По окончании процесса нарастания тока величины токов в обеих половинах щетки сближаются; бóльшее расхождение в конце процесса толчка тока наблюдается при напряжении 500 вольт, что можно объяснить бóльшим насыщением магнитной цепи дополнительных полюсов.

§ **7.** Кроме вышеописанных осциллограмм, также были сняты осциллограммы для построения потенциальных кривых под щеткой (при этом была использована схема фиг. 5).



Фиг. 10. Потенциальная диаграмма (при E = 500 v.).

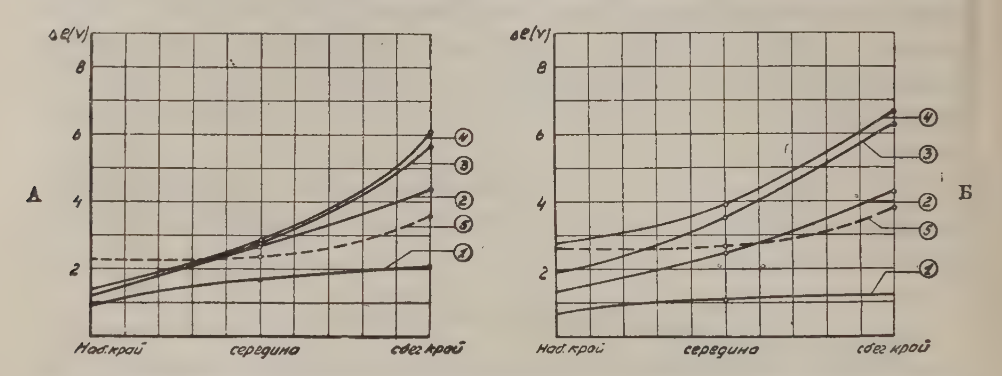
На осциллограмме фиг. 10 сняты в функции времени следующие кривые: $\Delta e_{наб}$ — кривая разности потенциалов между щеткой и коллектором у набегающего края; $\Delta e_{ср}$ — кривая разности потенциалов между щеткой и коллектором под серединой щетки; $\Delta e_{сб}$ — кривая разности потенциалов между щеткой и коллектором под сбегающим краем.

На основании осциллограмм фиг. 10 и других осциллограмм, не приводимых в данной статье, были построены кривые фиг. 11 А и 11 Б.

На фиг. 11 А представлены потенциальные кривые под щеткой, полученные на основании осциллограмм для разных моментов времени, протекших от начала толчка тока. На этом рисунке кривая 1 изображает потенциальную диаграмму под щеткой до толчка тока, когда ток машины равнялся 70 ампер.; кривая 2 дает потенциальную диаграмму в момент времени $t = \frac{\tau}{3}$, где τ — время нарастания тока, равное в данных условиях 0.07 сек.; кривые 3 и 4 относятся к моментам времени, соответственно равным $t = {}^2/_3\,\tau$ и $t = \tau$; кривая 5 (пунктир) относится к случаю установившегося режима.

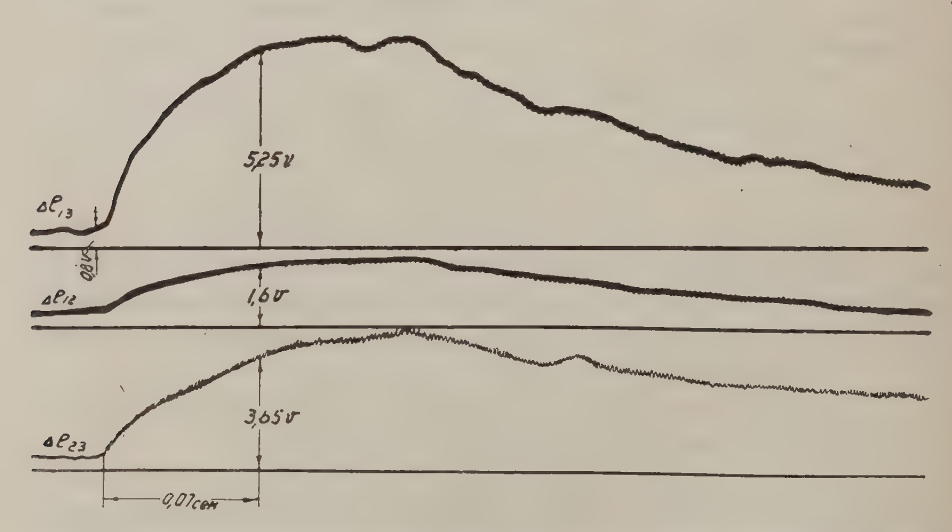
Из рис. 11 видно, что наклон кривых 1, 2, 3, 4 все время меняется, пока длится нестационарный процесс, что объясняется ухудшением условия коммутации.

§ **8**. На фиг. 12 дана осциллограмма кривых, полученных при опытах, согласно фиг. 6. На этой осциллограмме сняты кривые Δe_{13}, Δe_{12}, Δe_{23} (обо-



Фиг. 11. Потенциальные диаграммы под щеткой для различных моментов времени от начала толчка: А — при толчке тока от 70 до 240 А, Е=500 *v*, τ=0.07 сек.; Б — при толчке тока от 30 до 240 А, Е=250 *v*, τ=0,1 сек.

1. При начале толчка ($t=0$). 2. При $t=\frac{1}{3}\tau$. 3. При $t=\frac{2}{3}\tau$. 4. При $t=\tau$.
5. При стац. режиме ($I = 180$ А).

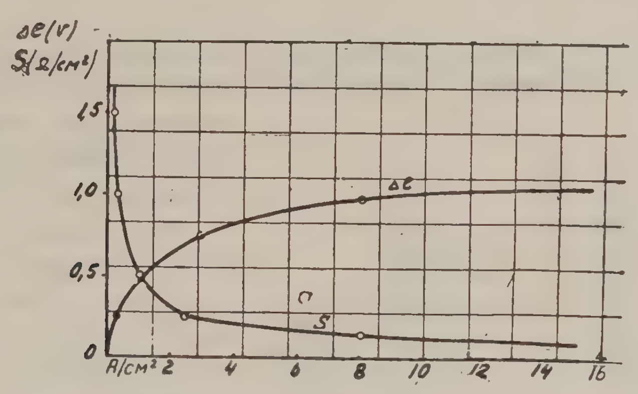


Фиг. 12. Напряжение на коллекторе между краями щетки (Δe_{13}) и краями и серединой (Δe_{12} Δe_{23}) при Е = 500 v.

значение см. фиг. 6). Из осциллограммы 12 видно, что напряжение на краях щетки Δe_{13} при толчке тока возрастает с 0.8 вольта до 5.25 вольт, т. е. увеличивается примерно в 6.5 раз!

§ **9**. Сильное ухудшение коммутации при толчкообразной нагрузке может привести к повреждению коллектора и щеток.

Перегруженный сбегающий край щетки может при этом подвергаться не только обгоранию, но вследствие частых резких температурных колебаний также — механическому разрушению.[1] Поэтому подбор сорта щеток для машин постоянного тока, предназначенных для толчкообразной нагрузки (электрическая тяга, прокатные станы и т. д.), имеет большое значение. При этом представляет интерес рассмотрение вопроса об изменении контактного сопротивления в различных частях щетки при стационарном и нестационарном режиме.



Фиг. 13. Кривые изменения среднего падения напряжения и переходного сопротивления между щеткой и контактным кольцом при возрастании плотности тока.

§ 10. Изменение контактного сопротивления в разных частях щетки при стационарном и нестационарном режиме.

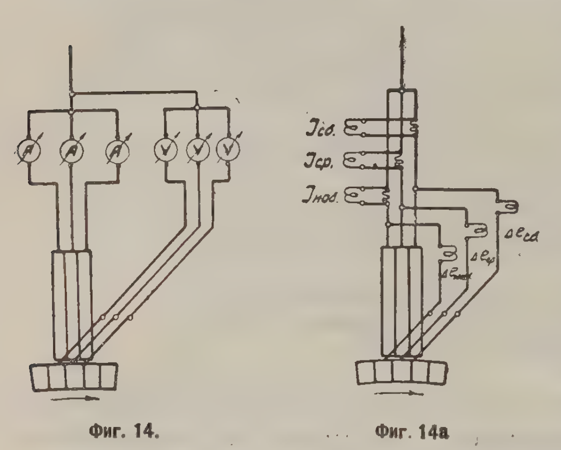
Контактное сопротивление угольной щетки является, как известно, величиной переменной. Оно изменяется в функции плотности тока. Падение напряжения Δe в контакте щетки увеличивается с возрастанием тока, однако хорошо известно, что Δe возрастает непропорционально увеличению тока, в результате чего получается кривая Δe, похожая па кривую намагничения и в соответствии с этим — кривая удельного сопротивления контакта имеет форму, сходную несколько с гиперболой, как показано на фиг. 13; из последнего, таким образом, видно, что сопротивление контакта щеток уменьшается при возрастании тока. Кривые, показанные на фиг. 13, относятся лишь к стационарному режиму при работе щетки на контактном кольце. В действительных условиях коммутации процесс происходит совершенно иначе: здесь плотность тока в разных частях

[1] Исследование, проведенное, в свое время, в Машинной лаборатории ВЭИ инж. А. Ф. Тетенборном со щетками Кудиновского завода различной твердости: Z — 2006 T — твердые, A — средней твердости и W — мягкие, показало, что более твердые угольные щетки подвергаются более сильному разрушению, а мягкие же сорта щеток выкрашиваются в меньшей степени, но мягкие сорта щеток обладают меньшим переходным сопротивлением по сравнению с более твердыми, что неблагоприятно влияет иногда на коммутацию.

щетки обычно неодинакова. Эта неравномерность распределения плотности тока по контактной поверхности при нестационарном режиме, как видно из предыдущего, еще более резко выражена. До сих пор не было вполне ясного представления о распределении переходного сопротивления в контакте щетки при нестационарном режиме; в связи с этим были произведены описанные ниже опыты.

§ **11.** Для экспериментального исследования изменения контактного сопротивления в различных частях щетки при нестационарном и стационарном режиме, экспериментальная щетка была разделена на 3 части, изолированные друг от друга.

Таким образом, экспериментальная щетка состояла из трех частей: сбегающей, средней и набегающей. При стационарном режиме ток каждой части щетки измерялся амперметром, а переходное падение напряжения — вольтметром (фиг. 14).



Фиг. 14. Фиг. 14а

При изучении процессов, происходящих при нестационарном режиме, применялась схема фиг. 14а, в которой вместо амперметров и вольтметров предыдущей схемы были включены шлейфы осциллографа. Процесс изменения распределения тока и переходного падения напряжения для разных частей щетки во время толчка тока[1] показан на осциллограммах: № 1 — для сбегающей части щетки; № 2 — для средней части щетки; № 3 — для набегающей части щетки (фиг. 15). На этих осциллограммах обозначает: $I_{сб}$ — ток в сбегающей части щетки; $I_{ср}$ — ток в средней части щетки; $I_{наб}$ — ток в набегающей части щетки; $\Delta e_{сб}$ — переходное падение напряжения в сбегающей части щетки; $\Delta e_{ср}$ — средней части щетки; $\Delta e_{наб}$ — набегающей части щетки.

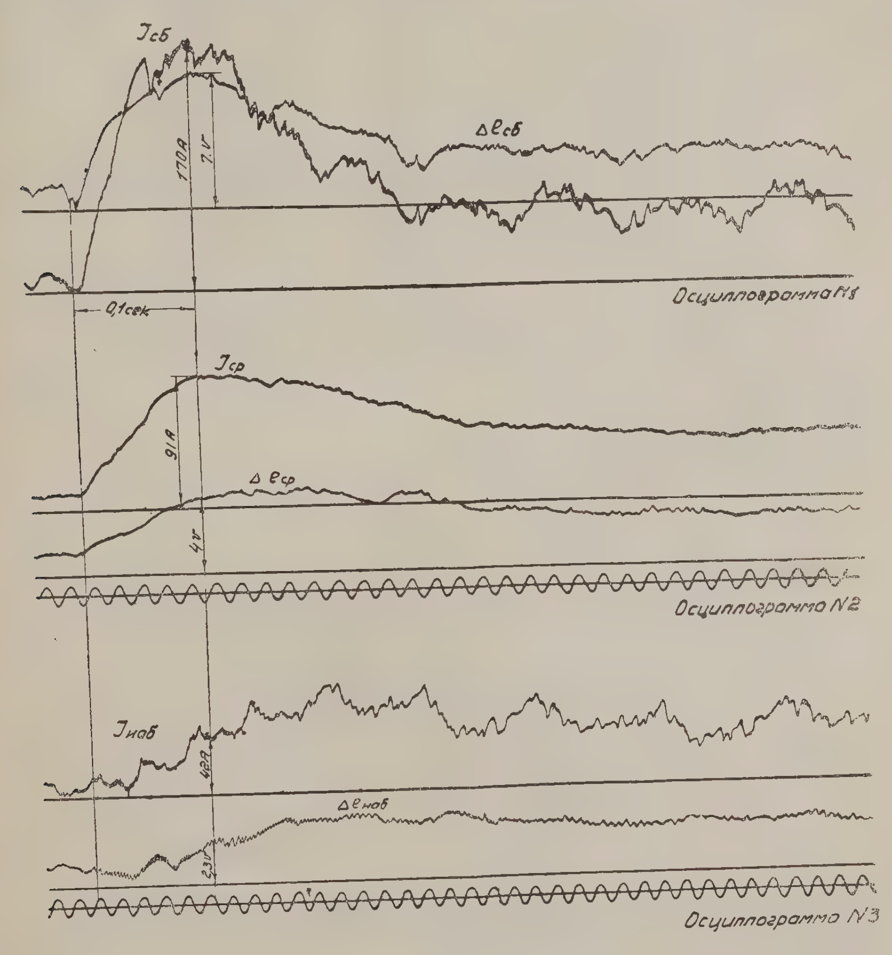
Из вышеприведенных осциллограмм видно, что при толчке тока наблюдается неравномерное распределение тока в щеточном контакте.[2] На основании этих осциллограмм были построены кривые изменения переходного сопротивления в контакте щетки (фиг. 16) и кривые удельного переходного

[1] Наблюдение велось над щеткой вышеуказанного тягового двигателя ДБ-2. Нестационарный режим осуществлялся в виде толчка тока с 30 до 300 ампер. Время нарастания тока равнялось $\tau = 0.1$ сек., а средняя скорость $\frac{I_2 - I_1}{\tau} = \frac{300-30}{0.1} = 2700$ А/сек.

[2] Среднее арифметическое значение тока, подсчитанное на основании осциллограмм фиг. 14 за время толчка ($\tau = 0.1$ сек.), составляет у сбегающей части щетки 57.8 %, средней части щетки — 30.7 %, набегающей части — 11.5 % от всего тока, притекающего к экспериментальной щетке.

сопротивления (фиг. 16а) во время толчка тока в функции времени для разных частей щетки.

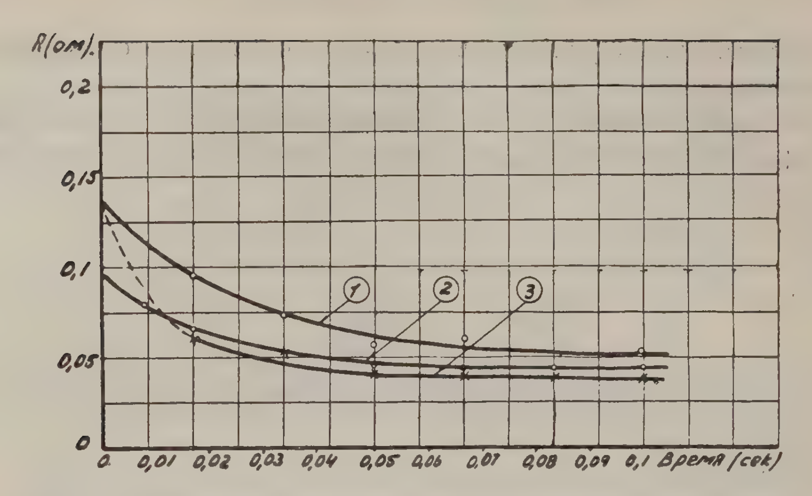
Как видно из фиг. 16 и 16а, переходное сопротивление под сбегающим краем сильно понижается, а под набегающим — имеет бо́льшее значение. Такая



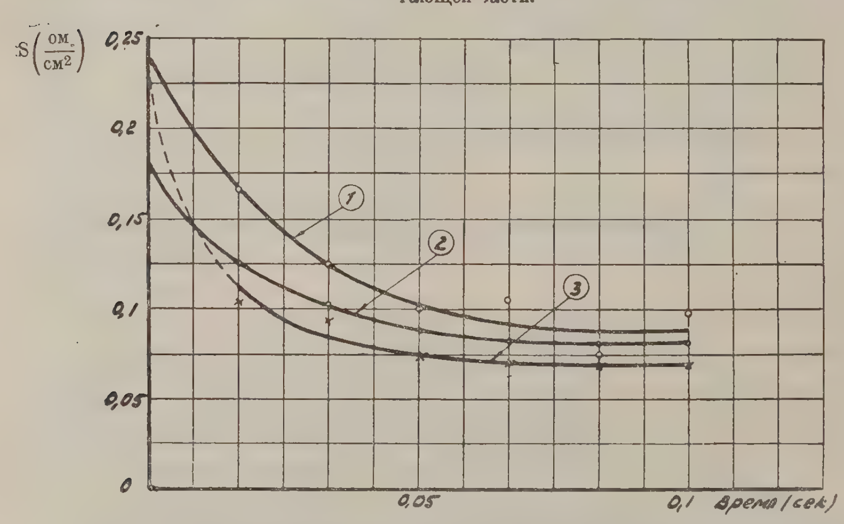
Фиг. 15. Изменение тока и переходного падения напряжения в разных частях щетки (согласно фиг. 14а) при толчке тока.

неодинаковость сопротивления контакта может быть объяснена чрезмерной перегрузкой током и нагревом сбегающего края.

На фиг. 17 приведены кривые изменения удельного контактного сопротивления в различных частях щетки в функции плотности тока для стационарного и нестационарного режима. Как видно из этого рисунка, кривые при нестационарном режиме имеют ту же форму протекания, что и при



Фиг. 16. Кривые изменения переходного сопротивления в разных частях щетки во время толчка тока: 1 — набегающей части щетки; 2 — средней части; 3 — сбегающей части.



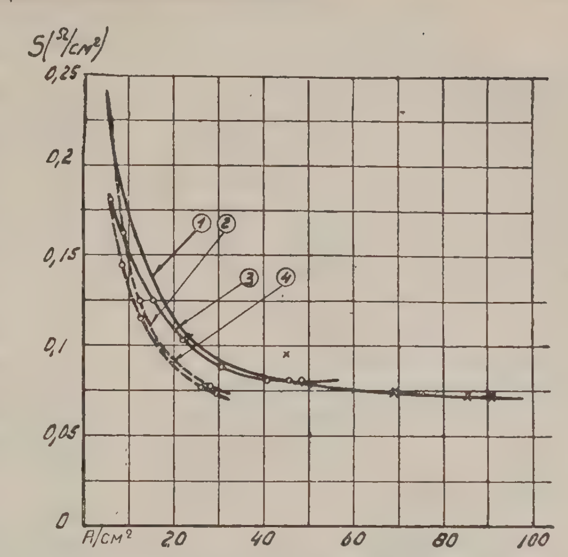
Фиг. 16а. Кривые изменения удельного переходного сопротивления в разных частях щетки во время толчка тока: 1 — набегающей части щетки; 2 — средней части; 3 — сбегающей части.

стационарном режиме, но величины переходного сопротивления при нестационарном режиме лежат выше, чем для стационарного режима при тех же плотностях тока. Это может быть объяснено тем, что при нестационарном режиме части щетки не успевают, вероятно, в достаточной мере нагреться.

На фиг. 18 показаны кривые переходного падения напряжения в различных частях щетки при стационарном и нестационарном режиме.

Для сравнения кривых распределения тока в разных частях экспериментальной щетки с протеканием соответственных потенциальных диаграмм при

нестационарном режиме для различных моментов времени от начала толчка приведены фиг. 19 и 20. Отсюда видно, что формы кривых потенциальных диаграмм лишь немногим отличаются от формы соответственных кривых распределения тока в контакте щеток. Таким образом, следует, что как метод разрезной щетки, так и метод потенциальных диаграмм под щеткой дают сравнительно правильную картину процессов, протекающих в контакте щеток.



Фиг. 17. Кривые изменения удельного переходного сопротивления в разных частях щетки.

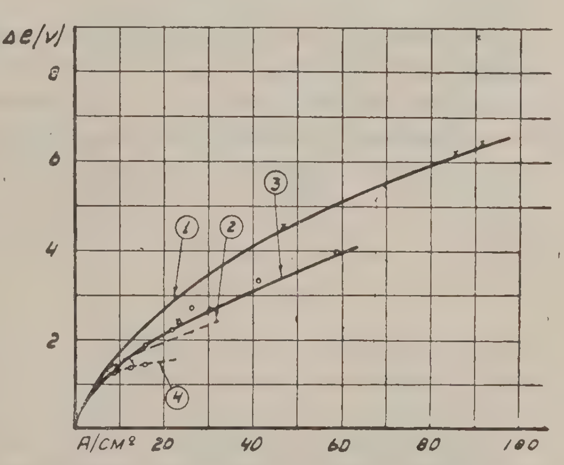
1. Сбегающей части при толчке тока. 2. Сбегающей части при стац. режиме. 3. Средней части при толчке тока. 4. Средней части при стац. режиме.

§ 12. Выводы.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Машины, предназначенные для толчкообразной нагрузки, целесообразно перекоммутировать при помощи соответственного усиления потока дополнительных полюсов до предела, позволяющего работать при спокойной нагрузке без искрения.

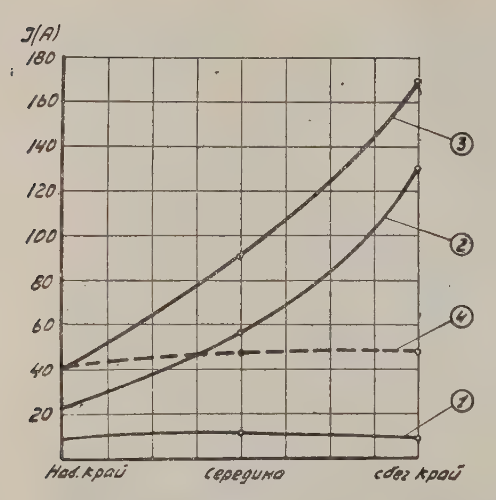
2. Для уменьшения насыщения дополнительных полюсов целесообразно их делать, по возможности, бо́льшего сечения до пределов, ограниченных конструктивными возможностями.



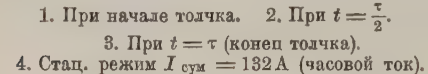
Фиг. 18. Кривые переходного падения напряжения в разных частях щетки при нестац. и стац. режиме.

1. Сбегающей части при толчке тока. 2. Сбегающей части при стац. режиме. 3. Средней части при толчке тока. 4. Средней части при стац. режиме.

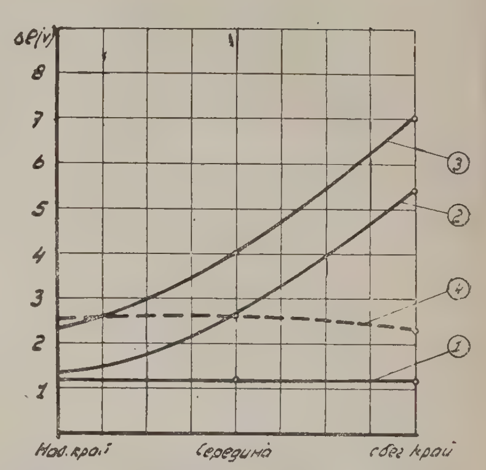
3. Для крупных машин, предназначенных для привода прокатных станов, целесообразно изготовлять сердечники дополнительных полюсов из листового железа.



Фиг. 19. Распределение тока в разных частях щетки при нестационарном режиме для различных моментов времени от начала толчка, при E = 250 v; $\tau = 0.1$ сек.; I = 30 → 300 A.



1. При начале толчка. 2. При $t = \frac{\tau}{2}$.
3. При $t = \tau$ (конец толчка).
4. Стац. режим $I_{сум} = 132$ A (часовой ток).



Фиг. 20. Потенциальные диаграммы при нестационарном режиме для различных моментов времени от начала толчка, при E = 250 v; $\tau = 0.1$ сек.; $I = 30 \rightarrow 300$ A.

1. При начале толчка. 2. При $t = \frac{\tau}{2}$.
3. При $t = \tau$ (конец толчка).
4. Стац. режим $I_{сум} = 132$ A (часовой ток).

4. Рекомендуется допускать, где это возможно, несколько пониженную плотность тока в щетках.

5. Эксперименты показали, что метод потенциальных диаграмм под щеткой дает возможность косвенным образом судить о плотности тока в щеточном контакте с практически достаточной достоверностью.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1935
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

АТОМ ВОДОРОДА И НЕ-ЕВКЛИДОВА ГЕОМЕТРИЯ*

*(Предварительное сообщение**)*

В. А. ФОКА

(*Представлено академиком* С. И. Вавиловым)

В работе показано, что уравнение Шредингера для атома водорода в пространстве импульсов приводится к интегральному уравнению для шаровых функций четырехмерного шара. Таким образом, допускаемая уравнением Шредингера группа преобразований оказывается тождественной с четырехмерной группой вращений; наличие этой группы объясняет так называемое вырождение уровней водорода по отношению к азимутальному квантовому числу. Следствия, вытекающие из сопоставления уравнения Шредингера с четырехмерной теорией потенциала (теорема сложения и т. д.), могут иметь разнообразные физические приложения. Так например, бесконечные суммы, встречающиеся в теории явления Комптона от связанных электронов и в других аналогичных задачах, получаются из нашей теории почти без всяких вычислений. Далее, теория позволяет построить упрощенную модель сложных атомов, на основании которой можно вывести явные выражения для смешанной плотности в пространстве импульсов, для атомных факторов, для экранирующего потенциала и т. д.

Как известно, уровни энергии атома водорода зависят только от главного квантового числа n и не зависят от азимутального квантового числа l. Если пользоваться общеупотребительным, но не совсем удачным термином, то можно сказать, что имеется вырождение (т. е. кратность уровней) относительно азимутального квантового числа. С другой стороны, можно установить общее правило, согласно которому кратность собственных значений уравнения Шредингера связана с инвариантностью его по отношению к определенной группе преобразований. Так например, инвариантность по отношению к обыкновенной группе вращений (сферическая симметрия) влечет за собой независимость уровней от

* Доложено 8 февраля 1935 г. в теоретическом семинарии Физического института ЛГУ и 23 марта 1935 г. на сессии Академии Наук СССР в Москве.

** Подробное изложение теории будет напечатано в Физическом журнале Советского Союза.

магнитного квантового числа m. Поэтому следовало ожидать, что независимость уровней от азимутального квантового числа l также объясняется наличием некоторой группы преобразований, более общей, чем группа трехмерных вращений. Эта общая группа преобразований уравнения Шредингера доныне не была найдена. В настоящей работе мы покажем, что эта группа эквивалентна группе вращений в четырехмерном Евклидовом пространстве.

1. Напишем уравнение Шредингера для водородоподобного атома в пространстве импульсов. Так как оператор умножения на Кулоновскую потенциальную энергию $-\frac{Ze^2}{r}$ является в пространстве импульсов интегральным оператором, то уравнение Шредингера будет интегральным уравнением вида

$$\frac{1}{2m}p^2\psi(\mathfrak{p}) - \frac{Ze^2}{2\pi^2 h}\int\frac{\psi(\mathfrak{p}')\,(d\mathfrak{p}')}{|\mathfrak{p}-\mathfrak{p}'|^2} = E\psi(\mathfrak{p}), \tag{1}$$

где через $(d\mathfrak{p}') = dp_x'\,dp_y'\,dp_z'$ обозначен элемент объема в пространстве импульсов. Мы рассмотрим сперва точечный спектр, для которого энергия E отрицательна, и обозначим через p_0 средний квадратичный импульс

$$p_0 = \sqrt{-2mE}. \tag{2}$$

Деленные на p_0 составляющие вектора количества движения $\mathfrak{p}$ мы будем рассматривать как прямоугольные координаты на гиперплоскости, представляющей стереографическую проекцию шара радиуса единица в четырехмерном Евклидовом пространстве. Прямоугольные координаты некоторой точки на шаре будут

$$\begin{aligned}
\xi &= \frac{2p_0 p_x}{p_0^2+p^2} = \sin\alpha\sin\vartheta\cos\varphi,\\
\eta &= \frac{2p_0 p_y}{p_0^2+p^2} = \sin\alpha\sin\vartheta\sin\varphi,\\
\zeta &= \frac{2p_0 p_z}{p_0^2+p^2} = \sin\alpha\cos\vartheta,\\
\chi &= \frac{p_0^2-p^2}{p_0^2+p^2} = \cos\alpha,
\end{aligned} \tag{3}$$

причем

$$\xi^2+\eta^2+\zeta^2+\chi^2 = 1. \tag{3*}$$

Углы α, ϑ и φ представляют сферические координаты на гиперсфере. Вместе с тем, углы ϑ и φ являются обыкновенными сферическими углами, характеризующими направление количества движения. Элемент поверхности на гиперсфере равен

$$d\Omega = \sin^2\alpha\,d\alpha\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi. \tag{4}$$

Он связан с элементом объема пространства импульсов соотношением

$$(d\mathfrak{p}') = dp_x' \, dp_y' \, dp_z' = p^2 \, dp \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{1}{8p_0^3}(p_0^2 + p^2)^3 \, d\Omega. \tag{5}$$

Положим для краткости

$$\lambda = \frac{Zme^2}{hp_0} = \frac{Zme^2}{h\sqrt{-2mE}} \tag{6}$$

и введем вместо $\psi(\mathfrak{p})$ функцию

$$\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\pi}{\sqrt{8}} p_0^{-\frac{5}{2}} (p_0^2 + p^2)^2 \psi(\mathfrak{p}). \tag{7}$$

Множитель здесь выбран так, чтобы условие нормировки имело вид*

$$\frac{1}{2\pi^2} \int |\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi)|^2 \, d\Omega = \int \frac{p^2 + p_0^2}{2p_0^2} |\psi(\mathfrak{p})|^2 (d\mathfrak{p}) = \int |\psi(\mathfrak{p})|^2 (d\mathfrak{p}) = 1. \tag{*}$$

В новых обозначениях уравнение Шредингера (1) принимает вид

$$\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\lambda}{2\pi^2} \int \frac{\Psi(\alpha', \vartheta', \varphi')}{4\sin^2\frac{\omega}{2}} \, d\Omega', \tag{8}$$

где $2\sin\frac{\omega}{2}$ есть длина хорды, а ω длина дуги большого круга, соединяющей точки α, ϑ, φ и α', ϑ', φ' на четырехмерном шаре, так что

$$4\sin^2\frac{\omega}{2} = (\xi - \xi')^2 + (\eta - \eta')^2 + (\zeta - \zeta')^2 + (\chi - \chi')^2 \tag{9}$$

или

$$\cos\omega = \cos\alpha\cos\alpha' + \sin\alpha\sin\alpha'\cos\gamma, \tag{10}$$

причем $\cos\gamma$ имеет обычное значение

$$\cos\gamma = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi - \varphi'). \tag{10*}$$

Уравнение (8) представляют собою не что иное, как интегральное уравнение для шаровых функций четырехмерного шара. Чтобы доказать это, нам придется напомнить некоторые основные понятия четырехмерной теории потенциала. Положим

$$x_1 = r\xi, \quad x_2 = r\eta, \quad x_3 = r\zeta, \quad x_4 = r\chi \tag{11}$$

и рассмотрим уравнение Лапласа

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_4^2} = 0. \tag{12}$$

* Напомним, что поверхность четырехмерного шара радиуса единица равна $2\pi^2$, так что условию (*) удовлетворяет, в частности, функция $\Psi = 1$.

Введем функцию

$$G = \frac{1}{2R^2} + \frac{1}{2R_1^2}, \tag{13}$$

где R^2 и R_1^2 имеют значения

$$R^2 = r^2 + r'^2 - 2rr' \cos\omega; \quad R_1^2 = 1 - 2rr' \cos\omega + r^2 r'^2. \tag{14}$$

Эту функцию можно назвать функцией Грина третьего рода, так как она удовлетворяет на поверхности нашего шара предельному условию

$$\frac{\partial G}{\partial r'} + G = 0 \quad \text{при} \quad r' = 1. \tag{15}$$

По теореме Грина функция $u(x_1, x_2, x_3, x_4)$, гармоническая внутри шара, может быть выражена через предельные значения величины $u + \frac{\partial u}{\partial r}$ следующим образом

$$u(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{2\pi^2} \int \left(u + \frac{\partial u}{\partial r'}\right)_{r'=1} G d\Omega'. \tag{16}$$

Пусть u есть однородный гармонический полином степени $n - 1$

$$u(x_1, x_2, x_3, x_4) = r^{n-1} \Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi). \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{17}$$

Мы будем тогда иметь

$$\left(u + \frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=1} = nu = n\Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi). \tag{18}$$

Подставим эти выражения в уравнение (16) и воспользуемся формулами (13) и (14) для $r' = 1$. Мы получим тогда

$$r^{n-1} \Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{n}{2\pi^2} \int \frac{\Psi_n(\alpha', \vartheta', \varphi')}{1 - 2r\cos\omega + r^2} d\Omega'. \tag{19}$$

Это уравнение остается в силе и для $r = 1$ и приводится в этом случае к уравнению (8), причем параметр λ оказывается равным целому числу n,

$$\lambda = \frac{Zme^2}{h\sqrt{-2mE}} = n, \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{20}$$

которое и является, очевидно, главным квантовым числом.

Таким образом, мы показали, что решением уравнения Шредингера (1) или (8) являются шаровые функции* четырехмерного шара. Тем самым мы нашли и группу преобразований уравнения Шредингера. Эта группа совпадает, очевидно, с группой четырехмерных вращений.

* Применение четырехмерных шаровых функций к теории волчка с шаровой симметрией было дано Хундом [F. Hund, Göttinger Nachr., m.-phys. Kl., 1927, p. 465].

2. Мы дадим следующее явное выражение для четырехмерных шаровых функций. Мы положим

$$\Psi_{nlm}(\alpha, \vartheta, \varphi) = \Pi_l(n, \alpha)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \tag{21}$$

где l и m имеют обычное значение азимутального и магнитного квантовых чисел, а $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ есть обыкновенная шаровая функция, нормированная так, чтобы было

$$\frac{1}{4\pi}\int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 d\varphi = 1. \tag{22}$$

Если мы положим

$$M_l^2 = n^2(n^2-1)\ldots(n^2-l^2), \tag{23}$$

то функция $\Pi_l(n, \alpha)$, нормированная согласно формуле

$$\frac{2}{\pi}\int_0^\pi \Pi_l^2(n, \alpha)\sin^2\alpha\, d\alpha = 1, \tag{24}$$

может быть представлена либо в виде интеграла

$$\Pi_l(n, \alpha) = \frac{M_l}{\sin^{l+1}\alpha}\int_0^\alpha \cos n\beta \cdot \frac{(\cos\beta - \cos\alpha)^l}{l!}\, d\beta \tag{25}$$

либо в виде производной

$$\Pi_l(n, \alpha) = \frac{\sin^l\alpha}{M_l}\frac{d^{l+1}\cos n\alpha}{d(\cos\alpha)^{l+1}}. \tag{25*}$$

При $l = 0$ обе формулы дают

$$\Pi_0(n, \alpha) = \frac{\sin n\alpha}{\sin\alpha}. \tag{26}$$

Заметим, что эти формулы дают определение функции $\Pi_l(n, \alpha)$, справедливое также и для комплексных значений n (сплошной спектр). Функция Π_l удовлетворяет соотношениям

$$-\frac{d\Pi_l}{d\alpha} + l\operatorname{ctg}\alpha\,\Pi_l = \sqrt{n^2-(l+1)^2}\,\Pi_{l+1}; \tag{27a}$$

$$\frac{d\Pi_l}{d\alpha} + (l+1)\operatorname{ctg}\alpha\,\Pi_l = \sqrt{n^2-l^2}\,\Pi_{l-1}, \tag{27b}$$

из которых вытекает дифференциальное уравнение. *

$$\frac{d^2\Pi_l}{d\alpha^2} + 2\operatorname{ctg}\alpha\frac{d\Pi_l}{d\alpha} - \frac{l(l+1)}{\sin^2\alpha}\Pi_l + (n^2-1)\Pi_l = 0. \tag{28}$$

* В своей работе о волновом уравнении задачи Кеплера в пространстве импульсов [E. Hylleraas, ZS. f. Phys., **74**, p. 216 (1932)] Хиллераас вывел дифференциальное уравнение [уравнение (9g) и (10b) его работы], которое легко приводится к уравнению четырехмерных шаровых функций в стереографической проекции. [Пользуясь любезным разрешением Е. Хиллерааса, мы исправляем здесь следующие опечатки в его работе: в последнем члене уравнения (9f), а также (9g) величина E должна иметь множитель 4].

3. Перейдем теперь к выводу теоремы сложения для четырехмерных шаровых функций. Уравнение (19) является тождеством относительно r. Если мы разложим подъинтегральную функцию по степеням r

$$\frac{1}{1-2r\cos\omega+r^2}=\sum_{k=1}^{\infty} r^{k-1}\frac{\sin k\omega}{\sin\omega} \tag{29}$$

и сравним коэффициенты в правой и левой части уравнения (19), мы получим

$$\frac{n}{2\pi^2}\int \Psi_n(\alpha', \vartheta', \varphi')\frac{\sin k\omega}{\sin\omega}\,d\Omega' = \delta_{kn}\Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi). \tag{30}$$

Но величина $n\dfrac{\sin n\omega}{\sin\omega}$, как функция от $\alpha', \vartheta', \varphi'$, есть четырехмерная шаровая функция, которая может быть разложена по функциям $\Psi_{nlm}(\alpha', \vartheta', \varphi')$. Коэффициенты разложения определяются по формуле (30) (при $k=n$). Таким образом мы приходим к теореме сложения

$$n\frac{\sin n\omega}{\sin\omega}=\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{+l}\overline{\Psi}_{nlm}(\alpha, \vartheta, \varphi)\Psi_{nlm}(\alpha', \vartheta', \varphi'). \tag{31}$$

Если мы подставим сюда выражение (21) и воспользуемся известной теоремой сложения для трехмерных шаровых функций, то мы можем написать формулу (31) в виде

$$n\frac{\sin n\omega}{\sin\omega}=\sum_{l=0}^{\infty}\Pi_l(n, \alpha)\Pi_l(n, \alpha')(2l+1)P_l(\cos\gamma), \tag{32}$$

где P_l есть полином Лежандра, а $\cos\gamma$ имеет значение (10*). Мы написали как пределы суммирования 0 и ∞. При целом n ряд (32) обрывается на члене $l=n-1$, но можно доказать, что теорема сложения (32) остается справедливой также и для комплексных значений n.

4. Мы провели исследование интегрального уравнения (1) для случая точечного спектра. В случае же сплошного спектра ($E>0$) пришлось бы ввести в рассмотрение вместо четырехмерного шара двуполый гиперболоид в четырехмерном псевдоевклидовом пространстве. При этом, значениям количества движения, лежащим в пределах $0<p<\sqrt{2mE}$, соответствовала бы одна половина, а значениям $\sqrt{2mE}<p<\infty$ — другая половина гиперболоида. В этом случае уравнение Шредингера (1) можно написать в виде системы двух интегральных уравнений, связывающих значения искомых функций на обоих полах гиперболоида.

Мы можем также дать нашим результатам следующее геометрическое толкование. В случае точечного спектра в пространстве импульсов имеет место

геометрия Римана с постоянной положительной кривизной, а в случае сплошного спектра там имеет место геометрия Лобачевского с постоянной отрицательной кривизной.

В случае сплошного спектра геометрическое толкование уравнения Шредингера является менее наглядным, чем в случае точечного спектра. Поэтому, для приложений лучше сперва выводить формулы для точечного спектра и лишь в окончательном результате переходить к сплошному спектру, полагая главное квантовое число чисто мнимым. Это можно делать потому, что $\Pi_l(n, \alpha)$ являются аналитическими функциями от n и α, которые для чисто мнимых значений этих величин отличаются лишь постоянным множителем от соответствующих функций для сплошного спектра.*

5. Мы перечислим теперь вкратце те задачи, к которым может быть применена изложенная выше теория водородоподобных атомов.** Во многих приложениях, например, в теории явления Комптона от связанных электронов [2,3], а также в теории неупругого удара об атомы [4], задача сводится математически к следующему. Требуется найти норму проекции [5] заданной функции φ на то подпространство Гильбертова пространства, которое характеризуется главным квантовым числом n. Иначе говоря, требуется найти значение суммы

$$N = \int |P_n \varphi|^2 d\tau = \sum_{l,\, m} \left| \int \bar{\psi}_{nlm} \, \varphi d\tau \right|^2. \tag{33}$$

При вычислении этого выражения наибольшую трудность представляет суммирование по l, особенно в тех случаях, когда данный уровень относится к сплошному спектру (чисто мнимое n) и сумма содержит бесконечное число членов. В некоторых случаях можно путем введения параболического квантового числа заменить сумму интегралом и выполнить суммирование в конечном виде; необходимые выкладки оказываются однако чрезвычайно сложными.

Если же мы воспользуемся установленной выше группой преобразований уравнения Шредингера, а также теоремой сложения (31) для собственных функций, то вычисление формулы (33) чрезвычайно упрощается; при этом выражение для всей суммы часто оказывается более простым, чем выражение для отдельного ее члена.

Аналогичные упрощения получаются при применении нашей теории к вычислению нормы проекции некоторого оператора L на n-тое подпространство, т. е., к вычислению двойной суммы

$$N(L) = \sum_{lm} \sum_{l'm'} \left| \int \bar{\psi}_{nlm} L \psi_{nl'm'} \, d\tau \right|^2. \tag{34}$$

* См. В. Фок. Начала квантовой механики, Ленинград 1932, стр. 162, формулы (16) и (17); формулу (17) нужно исправить, а именно, вычеркнуть там множитель $\sqrt{2}$.

** Мы предполагаем подробно рассмотреть эти задачи в особой статье, которая будет опубликована в Phys. ZS. d. Sowjetunion.

Выражения вида (34) встречаются, например, при вычислении так называемых атомных факторов, причем в этом случае оператор L в пространстве импульсов имеет вид

$$L = e^{-\mathbf{k}\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}}; \qquad L\psi(\mathbf{p}) = \psi(\mathbf{p} - \mathbf{k}). \tag{35}$$

Вычисление выражений вида (33) и (34) основывается на том, что эти выражения инвариантны по отношению к выбору ортогональной системы функций ψ_{nlm} в подпространстве n. Ортогональная подстановка между величинами ξ, η, ζ, χ (четырехмерное вращение) соответствует лишь введению новой ортогональной системы функций и не меняет поэтому значения суммы (33) или (34). Но это четырехмерное вращение может быть выбрано так, чтобы интегралы в этих формулах упростились или же обратились (за исключением конечного числа) в нуль. Заметим, что в выражении (34) мы можем применить к переменным в ψ_{nlm} и $\psi_{nl'm'}$ два различных поворота осей, соответствующих двум независимым ортогональным подстановкам этих функций.

6. Входящее в (33) выражение для проекции $P_n \varphi$ функции φ на подпространство n имеет вид

$$P_n \varphi = \sum_{lm} \psi_{nlm} \int \overline{\psi}_{nlm} \varphi \, d\tau. \tag{36}$$

В пространстве импульсов ядро оператора проекции P_n равно

$$\rho_n(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \sum_{lm} \overline{\psi}_{nlm}(\mathbf{p}') \psi_{nlm}(\mathbf{p}). \tag{37}$$

По формуле (7) мы можем выразить здесь ψ_{nlm} через четырехмерные шаровые функции. Так как средний квадратичный импульс p_0 зависит от главного квантового числа n, мы его будем обозначать теперь через p_n и напишем формулу (7) в виде

$$\Psi_{nlm}(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\pi}{\sqrt{8}} p_n^{-5/2} (p_n^2 + p^2)^2 \psi_{nlm}(\mathbf{p}). \tag{38}$$

Подставляя это выражение в (37) и пользуясь теоремой сложения (31), мы получим

$$\rho_n(\mathbf{p}', \mathbf{p}) = \frac{8 p_n^5}{\pi^2 (p^2 + p_n^2)^2 (p'^2 + p_n^2)^2} \cdot n \frac{\sin n\omega}{\sin \omega}. \tag{39}$$

В частном случае $\mathbf{p}' = \mathbf{p}$ отсюда получается простая формула

$$\rho_n(\mathbf{p}, \mathbf{p}) = \frac{8 p_n^5 n^2}{\pi^2 (p^2 + p_n^2)^4}. \tag{40}$$

Интеграл

$$4\pi\int_0^\infty \rho_n(\mathbf{p},\,\mathbf{p})\,p^2\,dp = n^2 \qquad (41)$$

равен числу измерений данного подпространства.

7. Успех Боровской схемы для периодической системы элементов Менделеева, а также применимость формулы Ритца для уровней энергии, показывают, что приближенное допущение о том, что электроны в атоме находятся в Кулоновом поле, может давать удовлетворительное приближение.

Поэтому представляет интерес рассмотреть следующую упрощенную формулировку Боровской модели атома. Электроны атома разделяются на «большие слои»; к большому слою номер n относятся все электроны с главным квантовым числом n. Электроны n-го большого слоя описываются посредством водородоподобных функций с эффективным зарядом ядра Z_n.

Вместо Z_n можно также ввести средний квадратичный импульс p_n, связанный с Z_n соотношением

$$Z_n = np_n\frac{a}{h} \qquad (a \text{ — «водородный радиус»}). \qquad (42)$$

При этих предположениях можно выразить энергию атома в функции заряда ядра Z и параметров p_n и определить затем эти параметры из условия минимума энергии. При этом нужно иметь в виду следующее. Хотя наши волновые функции электронов, принадлежащих к одному и тому же большому слою, ортогональны друг к другу, но они не будут ортогональны к волновым функциям другого большого слоя. Поэтому в нашем приближении приходится пренебречь энергией квантового обмена электронов, принадлежащих к разным большим слоям, и принимать во внимание только энергию обмена в пределах каждого большого слоя.

Применение этого способа расчета к атомам с двумя большими слоями дало весьма удовлетворительные результаты. Для атома Na^+ ($Z = 11$) получаются, например, следующие значения параметров p_1 и p_2 (в атомных единицах)

$$p_1 = 10.63; \qquad p_2 = 3.45 \qquad (Z = 11), \qquad (43)$$

тогда как для Al^{+++} ($Z = 14$) они равны

$$p_1 = 12.62; \qquad p_2 = 4.45. \qquad (44)$$

Для экранирующего потенциала по этому способу получается простое аналитическое выражение. Если подставить в него вышеприведенные числовые значения p_1 и p_2, то оно почти не отличается от самосогласованного поля,

получаемого по способу Хартри несравненно более сложным путем численного интегрирования системы уравнений. Для атома натрия значения нашего аналитического выражения лежит между самосогласованным полем с учетом и без учета квантового обмена ([6]).

В виду изложенного представляется вероятным, что точность предлагаемого здесь способа описания атомов окажется довольно большой, по крайней мере, в случае не слишком тяжелых атомов.

Но поскольку этот способ описания соответствует действительности, можно в качестве «смешанной плотности заряда» в пространстве импульсов брать сумму выражений (39) для имеющихся в атоме больших электронных слоев. Знание же смешанной плотности позволяет — как это было подчеркнуто Дираком ([7]) — дать ответы на все относящиеся к атому вопросы; в частности на вопросы о рассеянии атомом света и о неупругих ударах электронов (атомные факторы). В качестве примера мы приведем явное выражение для атомного фактора F_n для n-го большого слоя. В атомных единицах мы имеем

$$F_n = \int e^{i\mathbf{kr}} \rho_n(\mathbf{r}, \mathbf{r})\, d\tau = \int \rho_n(\mathbf{p}, \mathbf{p}-\mathbf{k})(d\mathbf{k}). \tag{45}$$

Если подставить сюда вместо $\rho_n(\mathbf{p}, \mathbf{p}-\mathbf{k})$ его выражение, вытекающее из (39), то интеграл может быть выражен в конечном виде. Полагая для краткости

$$x = \frac{4p_n^2 - k^2}{4p_n^2 + k^2}, \tag{46}$$

мы получим

$$F_n = F_n(x) = \frac{1}{4n^2} T_n'(x)(1+x)^2 \{P_n'(x) + P_{n-1}'(x)\}, \tag{47}$$

где через $T_n'(x)$ обозначена производная от полинома Чебышева, наименее отклоняющегося от нуля

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x). \tag{48}$$

а через $P_n'(x)$ производная от полинома Лежандра $P_n(x)$. При $k=0$ будет, очевидно, $x=1$ и $F_n(1)=n^2$.

Сумма выражений (40), взятая по всем имеющимся в атоме большим слоям, пропорциональна плотности заряда в пространстве импульсов. Эту величину можно сравнить с той, которая получается из статистической модели атома Ферми; последняя впрочем менее точна, чем наша. В случае атомов Ne $(Z=10)$ и Na^+ $(Z=11)$ получается для больших значений p довольно хорошее совпадение, тогда как для малых p (например, $p<2$ атомных единиц) выражение Ферми дает для плотности заряда слишком высокие значения.

В заключение заметим, что, хотя наш способ непосредственно применим лишь к атомам, имеющим заполненные большие слои, он может также служить основой для расчета атомов с незаполненными слоями.

Физический институт им. П. Н. Лебедева при Академии Наук СССР. Москва.
Физический институт Ленинградского Государственного Университета.
Поступило 3 IV 1935.

V. FOCK. WASSERSTOFFATOM UND NICHT-EUKLIDISCHE GEOMETRIE *

(*Vorläufige Mitteilung***)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom im Impulsraum erweist sich als identisch mit der Integralgleichung für die Kugelfunktionen der vierdimensionalen Potentialtheorie. Die Transformationsgruppe dieser Gleichung ist also die vierdimensionale Drehgruppe; dadurch wird die Entartung inbezug auf die Azimuthalquantenzahl erklärt. Die aus der potentialtheoretischen Deutung der Schrödingergleichung folgenden Beziehungen (Additionstheorem usw.) erlauben mannigfache physikalische Anwendungen. Die Methode ermöglicht die unendlichen Summen, die in der Theorie des Comptoneffektes an gebundenen Elektronen und in verwandten Problemen auftreten, fast ohne Rechnung auszuwerten. Unter Zugrundelegung eines vereinfachten Atommodells lassen sich ferner explizite Ausdrücke für die gemischte Dichte im Impulsraum, für Atomformfaktoren, für das Abschirmungspotential usw. aufstellen.

Einleitung. Es ist längst bekannt, dass die Energieniveaus des Wasserstoffatoms inbezug auf die Azimuthalquantenzahl l entartet sind; man spricht gelegentlich von einer «zufälligen» Entartung. Nun ist aber jede Entartung der Eigenwerte mit der Transformationsgruppe der betreffenden Gleichung verbunden: so z. B. die Entartung inbezug auf die magnetische Quantenzahl m mit der gewöhnlichen Drehgruppe. Die Gruppe aber, welche der «zufälligen» Entartung des Wasserstoffniveaus entspricht, war bis jetzt unbekannt. In dieser Arbeit wollen wir zeigen, dass diese Gruppe mit der vierdimensionalen Drehgruppe äquivalent ist.

1. Die Schrödingergleichung eines wasserstoffähnlichen Atoms hat bekanntlich im Impulsraum die Form einer Integralgleichung

$$\frac{1}{2m}\,p^2\psi(\mathfrak{p})-\frac{Ze^2}{2\pi^2 h}\int\frac{\psi(\mathfrak{p}')\,(d\mathfrak{p}')}{|\mathfrak{p}-\mathfrak{p}'|^2}=E\psi(\mathfrak{p}), \tag{1}$$

* Vorgetragen am 8. Februar 1935 im theoretischen Seminar an der Universität Leningrad und am 23. Marz 1935 in der Akademie der Wissenschaften der UdSSR Moskau.

** Eine ausführliche Darstellung der Theorie wird in der Phys. ZS. d. Sowjetunion erscheinen.

wo mit $(d\mathfrak{p}')$ das Volumelement im Impulsraum bezeichnet ist. Wir betrachten zunächst das Punktspektrum und bezeichnen mit p_0 den mittleren quadratischen Impuls

$$p_0 = \sqrt{-2mE}. \tag{2}$$

Wir wollen nun die durch p_0 dividierten Komponenten des Impulsvektors $\mathfrak{p}$ als Koordinaten in einer Hyperebene deuten, welche die stereographische Projektion der Einheitskugel in einem vierdimensionalen Euklidischen Raum darstellt. Die rechtwinkligen Koordinaten auf der Kugel sind

$$\begin{aligned}
\xi &= \frac{2p_0 p_x}{p_0^2 + p^2} = \sin\alpha \sin\vartheta \cos\varphi, \\
\eta &= \frac{2p_0 p_y}{p_0^2 + p^2} = \sin\alpha \sin\vartheta \sin\varphi, \\
\zeta &= \frac{2p_0 p_z}{p_0^2 + p^2} = \sin\alpha \cos\vartheta, \\
\chi &= \frac{p_0^2 - p^2}{p_0^2 + p^2} = \cos\alpha.
\end{aligned} \tag{3}$$

Die Winkel α, ϑ, φ sind sphärische Koordinaten auf der Kugel; ϑ und φ haben ersichtlich die Bedeutung der gewöhnlichen sphärischen Koordinaten im Impulsraum. Das Flächenelement auf der Einheitskugel

$$d\Omega = \sin^2\alpha\, d\alpha \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi \tag{4}$$

ist mit dem Volumelement im Impulsraum durch die Relation

$$(d\mathfrak{p}) = dp_x\, dp_y\, dp_z = p^2\, dp \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{1}{8p_0^3}(p_0^2 + p^2)^3\, d\Omega \tag{5}$$

verbunden. Setzt man zur Abkürzung

$$\lambda = \frac{Zme^2}{hp_0} = \frac{Zme^2}{h\sqrt{-2mE}} \tag{6}$$

und führt man eine neue Funktion

$$\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\pi}{\sqrt{8}} p_0^{-5/2} (p_0^2 + p^2)^2 \psi(\mathfrak{p}) \tag{7}$$

ein, so lässt sich die Schrödingergleichung (1) schreiben

$$\Psi(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{\lambda}{2\pi^2} \int \frac{\Psi(\alpha', \vartheta', \varphi')\, d\Omega'}{4\sin^2\frac{\omega}{2}}, \tag{8}$$

wo ω den sphärischen Abstand der Punkte $\alpha, \vartheta, \varphi$ und $\alpha', \vartheta', \varphi'$ bezeichnet:

$$\cos\omega = \cos\alpha\cos\alpha' + \sin\alpha\sin\alpha'\cos\gamma \tag{9}$$

mit der gewöhnlichen Bedeutung von $\cos\gamma$

$$\cos\gamma = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi - \varphi'). \tag{10}$$

Die Gleichung (8) ist aber nichts Anderes als die Integralgleichung der Kugelfunktionen der vierdimensionalen Kugel, wie wir gleich zeigen wollen.

Wir setzen

$$x_1 = r\xi;\ \ x_2 = r\eta;\ \ x_3 = r\zeta;\ \ x_4 = r\chi \tag{11}$$

und betrachten die Laplacesche Gleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_4^2} = 0. \tag{12}$$

Die Funktion

$$G = \frac{1}{2R^2} + \frac{1}{2R_1^2} \tag{13}$$

mit

$$R^2 = r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\omega;\quad R_1^2 = 1 - 2r'\cos\omega + r^2r'^2 \tag{14}$$

kann als «Greensche Funktion dritter Art» angesehen werden; sie genügt auf der Kugel $r' = 1$ der Randbedingung

$$\frac{\partial G}{\partial r'} + G = 0 \quad \text{für} \quad r' = 1. \tag{15}$$

Eine im Inneren der Einheitskugel harmonische Funktion $u(x_1, x_2, x_3, x_4)$ kann nach dem Greenschen Satz durch die Randwerte von $u + \frac{\partial u}{\partial r}$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$u(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{2\pi^2}\int\left(u + \frac{\partial u}{\partial r'}\right)_{r'=1} G\,d\Omega'. \tag{16}$$

Für ein harmonisches Polynom vom Grade $n - 1$

$$u = r^{n-1}\Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi) \quad (n = 1, 2, 3, \ldots) \tag{17}$$

gilt

$$\left(u + \frac{\partial u}{\partial r}\right)_{r=1} = nu = n\Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi). \tag{18}$$

Setzt man diese Ausdrücke in (16) ein und benutzt man (13) und (14) für $r' = 1$, so bekommt man

$$r^{n-1}\Psi_n(\alpha, \vartheta, \varphi) = \frac{n}{2\pi^2}\int\frac{\Psi_n(\alpha', \vartheta', \varphi')}{1 - 2r\cos\omega + r^2}\,d\Omega'. \tag{19}$$

Diese Gleichung bleibt auch für $r = 1$ gültig und fällt dann mit der Schrödingergleichung (8) zusammen, wobei der Parameter λ gleich der ganzen Zahl n ausfällt

$$\lambda = \frac{Zme^2}{h\sqrt{-2mE}} = n \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots). \qquad (20)$$

Die ganze Zahl n hat offenbar die Bedeutung der Hauptquantenzahl.

Wir haben somit bewiesen, dass die Schrödingergleichung (1) oder (8) durch vierdimensionale Kugelfunktionen gelöst wird*. Gleichzeitig ist damit die Transformationsgruppe der Schrödingergleichung gefunden: diese Gruppe ist offenbar mit der vierdimensionalen Drehgruppe identisch.

2. Für die vierdimensionalen Kugelfunktionen wählen wir die folgende explizite Darstellung. Wir setzen

$$\Psi_{nlm}(\alpha, \vartheta, \varphi) = \Pi_l(n, \alpha)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \qquad (21)$$

wo l und m die gewöhnliche Bedeutung der Azimuthal-bzw. der magnetischen Quantenzahl haben und $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ die durch die Forderung

$$\int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2\, d\varphi = 4\pi \qquad (22)$$

normierte gewöhnliche Kugelfunktion bezeichnet. Setzt man zur Abkürzung

$$M_l^2 = n^2(n^2 - 1)\ldots(n^2 - l^2), \qquad (23)$$

so kann die durch die Forderung

$$\int_0^\pi \Pi_l^2(n, \alpha)\sin^2\alpha\, d\alpha = \frac{\pi}{2} \qquad (24)$$

normierte Funktion $\Pi_l(n, \alpha)$ durch eine der beiden Gleichungen

$$\Pi_l(n, \alpha) = \frac{M_l}{\sin^{l+1}\alpha} \int_0^\alpha \cos n\beta \cdot \frac{(\cos\beta - \cos\alpha)^l}{l!}\, d\beta \qquad (25)$$

oder

$$\Pi_l(n, \alpha) = \frac{\sin^l\alpha}{M_l} \frac{d^{l+1}(\cos n\alpha)}{d(\cos\alpha)^{l+1}} \qquad (25^*)$$

definiert werden. Für $l = 0$ wird

$$\Pi_0(n, \alpha) = \frac{\sin n\alpha}{\sin\alpha}, \qquad (26)$$

* Die vierdimensionalen Kugelfunktionen wurden von F. Hund [Göttinger Nachr. m.-phys. Kl., 1927, p. 465] auf das Problem des Kugelkreises angewandt.

Man beachte, dass die Definitionsgleichungen (25) oder (25*) auch für komplexe Werte von n (Streckenspektrum) gültig bleiben. Die Funktion Π_l genügt den Relationen

$$-\frac{d\Pi_l}{d\alpha}+l\operatorname{ctg}\alpha\Pi_l=\sqrt{n^2-(l+1)^2}\,\Pi_{l+1}; \tag{27a}$$

$$\frac{d\Pi_l}{d\alpha}+(l+1)\operatorname{ctg}\alpha\Pi_l=\sqrt{n^2-l^2}\,\Pi_{l-1}, \tag{27b}$$

die zur Differentialgleichung*

$$\frac{d^2\,\Pi_l}{d\alpha^2}+2\operatorname{ctg}\alpha\frac{d\Pi_l}{d\alpha}-\frac{l(l+1)}{\sin^2\alpha}\Pi_l+(n^2-1)\,\Pi_l=0 \tag{28}$$

führen.

3. Wir wollen zur Aufstellung des Additionstheorems für vierdimensionale Kugelfunktionen übergehen. Gleichung (19) ist inbezug auf r eine Identität. Entwickelt man den Integrand nach Potenzen von r

$$\frac{1}{1-2r\cos\omega+r^2}=\sum_{k=1}^{\infty}r^{k-1}\frac{\sin k\omega}{\sin\omega} \tag{29}$$

und vergleicht man die Koeffizienten, so bekommt man

$$\frac{n}{2\pi^2}\int\Psi_n(\alpha',\vartheta',\varphi')\frac{\sin k\omega}{\sin\omega}d\Omega'=\delta_{kn}\Psi_n(\alpha,\vartheta,\varphi). \tag{30}$$

Nun ist $n\frac{\sin n\omega}{\sin\omega}$, als Funktion von α', ϑ', φ' aufgefasst, eine vierdimensionale Kugelfunktion, die nach den $\Psi_{nlm}(\alpha',\vartheta',\varphi')$ entwickelt werden kann. Die Entwicklungskoeffizienten können aus (30) (für $k=n$) berechnet werden. Man bekommt auf diese Weise das Additionstheorem

$$n\frac{\sin n\omega}{\sin\omega}=\sum_{l=0}^{n-1}\sum_{m=-l}^{+l}\overline{\Psi}_{nlm}(\alpha,\vartheta,\varphi)\Psi_{nlm}(\alpha',\vartheta',\varphi'). \tag{31}$$

Macht man vom gewöhnlichen Additionstheorem für dreidimensionale Kugelfunktionen Gebrauch und benutzt man (21), so lässt sich (31) schreiben

$$n\frac{\sin n\omega}{\sin\omega}=\sum_{l=0}^{\infty}\Pi_l(n,\alpha)\Pi_l(n,\alpha')(2l+1)P_l(\cos\gamma). \tag{32}$$

* In seiner Arbeit über die Wellengleichung des Keplerproblems im Impulsraum hat E. Hylleraas [ZS. Physik, 74, p. 216 (1932)] eine Differentialgleichung abgeleitet [Gleichungen (9g) und (10b) seiner Arbeit] die — nach einer leichten Umformung — als Differentialgleichung der vierdimensionalen Kugelfunktionen in stereographischer Projektion gedeutet werden kann. [Wir berichtigen hier, mit liebenswürdiger Genehmigung von E. Hylleraas, die folgenden Druckfehler in seiner Arbeit: die im letzten Gliede seiner Gleichungen (9f) und (9g) stehende Grösse E muss mit dem Faktor 4 multipliziert werden.]

Falls n eine ganze Zahl ist, bricht die Reihe (32) mit dem Gliede $l=n-1$ ab. Es lässt sich aber beweisen, dass die Formel (32) auch für komplexe Werte von n gültig bleibt.

4. Wir haben die Untersuchung der Integralgleichung (1) für den Fall des Punktspektrums durchgeführt. Im Falle des Streckenspektrums ($E>0$) hat man statt der Hyperkugel ein zweimanteliges Hyperboloid im pseudoeuklidischen Raum, wobei dem Bereich $0<p<\sqrt{2mE}$ des Impulses der eine Mantel und dem Bereiche $\sqrt{2mE}<p<\infty$ der andere Mantel entspricht. In diesem Fall kann man die Schrödingergleichung (1) in Form eines Systems von zwei Integralgleichungen schreiben welches die Werte der gesuchten Funktion auf den beiden Mänteln des Hyperboloids verbindet. Etwas anders ausgedrückt: Im Falle des Punktspektrums herrscht im Impulsraum die Geometrie von Riemann mit konstanter positiver Krümmung, während im Falle des Streckenspektrums dort die Geometrie von Lobatschewski mit konstanter negatiwer Krümmung herrscht.

Die geometrische Deutung der Schrödingergleichung (1) ist im Falle des Streckenspektrums weniger anschaulich als im Falle des Punktspektrums. Für die Anwendungen ist es daher vorteilhafter, die Formeln zunächst für das Punktspektrum abzuleiten und erst im Schlussergebnis die Hauptquantenzahl n als rein imaginär betrachten. Dieses Verfahren wird dadurch ermöglicht, dass die $\Pi_l(n,\alpha)$ analytische Funktionen von n und α sind, die sich für rein imaginäre Werte von n und α nur um einen konstanten Faktor von den entsprechenden Funktionen des Streckenspektrums unterscheiden (1).

5. Wir wollen jetzt die Probleme kurz andeuten, die nach der obigen «geometrischen» Theorie der wasserstoffähnlichen Atome mit Vorteil behandelt werden können.* In manchen Anwendungen, wie z. B. in der Theorie des Comptoneffektes an gebundenen Elektronen (2) (3) und in der Theorie der unelastischen Stösse an Atomen (4), handelt es sich um die Bestimmung der Norm der Projektion einer gegebenen Funktion φ auf den durch die Hauptquantenzahl n definierten Unterraum des Hilbertschen Raumes (5). Diese Norm ist durch die Summe

$$N=\int |P_n\varphi|^2\,d\tau=\sum_{lm}\left|\int \bar{\psi}_{nlm}\varphi\,d\tau\right|^2 \tag{33}$$

gegeben. Hier bietet meistens die Summierung über l grosse Schwierigkeiten, besonders wenn es sich um eine unendliche Summe (Streckenspektrum) handelt. Die Einführung parabolischer Quantenzahlen erlaubt zwar in einigen Fällen, die Summe auszuwerten, die Rechnungen bleiben jedoch sehr kompliziert.

Benutzt man dagegen die oben aufgestellte Transformationsgruppe der Schrödingergleichung, sowie das Additionstheorem (31) für die Eigenfunktionen,

* Eine ausführliche Behandlung dieser Probleme ist einer späteren Arbeit vorbehalten, die in der Phys. ZS. d. Sowjetunion erscheinen wird.

so lässt sich die Summierung mit Leichtigkeit ausführen; die ganze Summe (33) ist zumeist einfacher zu berechnen, als deren einzelnes Glied.

Analoge Vereinfachungen bringt unsere Theorie bei der Berechnung der Norm der Projektion eines Operators L auf den n-ten Unterraum mit sich, d. h. bei der Auswertung der Doppelsumme

$$N(L)=\sum_{lm}\sum_{l'm'}\left|\int\overline{\psi}_{nlm}L\psi_{n'l'm'}d\tau\right|^2. \quad (34)$$

Ausdrücke von der Form (34) treten z. B. bei der Berechnung von Atomformfaktoren auf, wobei dann der Operator L im Impulsraum die Form

$$L=e^{-\mathbf{k}\frac{\partial}{\partial\mathfrak{p}}};\quad L\psi(\mathfrak{p})=\psi(\mathfrak{p}-\mathbf{k}) \quad (35)$$

hat. Bei der Auswertung von (33) und (34) benutzt man die Tatsache, dass diese Ausdrücke inbezug auf die Wahl des Orthogonalsystems ψ_{nlm} im Unterraum invariant sind. Eine orthogonale Substitution der ξ, η, ζ, χ (vierdimensionale Drehung) hat aber nur die Einführung eines neuen Orthogonalsystems zur Folge und ändert somit den Wert der Summe (33) oder (34) nicht. Diese Drehung kann so gewählt werden, dass die Integrale in (33) und (34) sich wesentlich vereinfachen* bzw gleich Null ausfallen.

6. Die in (33) auftretende Projektion $P_n\varphi$ der Funktion φ auf den Unterraum n des Hilbertschen Raumes ist gleich

$$P_n\varphi=\sum_{lm}\psi_{nlm}\int\overline{\psi}_{nlm}\varphi\, d\tau. \quad (36)$$

Im Impulsraum ist der Kern des Projektionsoperators P_n von der Form

$$\rho_n(\mathfrak{p}',\mathfrak{p})=\sum_{lm}\overline{\psi}_{nlm}(\mathfrak{p}')\psi_{nlm}(\mathfrak{p}). \quad (37)$$

Wir können hier die ψ_{nlm} durch die vierdimensionalen Kugelfunktionen nach (7) ausdrücken. Da der «mittlere quadratische Impuls» p_0 von der Hauptquantenzahl n abhängt, bezeichnen wir ihn mit p_n. Wir haben dann statt (7)

$$\Psi_{nlm}(\alpha,\vartheta,\varphi)=\frac{\pi}{\sqrt{8}}p_n^{-5/2}(p_n^2+p^2)^2\psi_{nlm}(\mathfrak{p}). \quad (38)$$

Führt man (38) ihn (37) ein und benutzt man das Additionstheorem (31) so bekommt man

$$\rho_n(\mathfrak{p}',\mathfrak{p})=\frac{8p_n^5}{\pi^2(p^2+p_n^2)^2(p'^2+p_n^2)^2}\cdot n\frac{\sin n\omega}{\sin\omega} \quad (39)$$

* Im Ausdruck (34) können die ψ_{nlm} und $\psi_{nl'm'}$ mit Hilfe zweier verschiedenen Drehungen durch zwei verschiedene Orthogonalsysteme ersetzt werden.

und speziell für $\mathfrak{p}' = \mathfrak{p}$

$$\rho_n(\mathfrak{p}, \mathfrak{p}) = \frac{8 p_n^5 n^2}{\pi^2 (p^2 + p_n^2)^4}. \tag{40}$$

Dabei ist das Integral

$$4\pi \int_0^\infty \rho_n(\mathfrak{p}, \mathfrak{p}) p^2 dp = n^2 \tag{41}$$

gleich der Anzahl der Dimensionen des Unterraums.

7. Der grosse Erfolg des Bohrschen Schemas für das periodische System der Elemente von Mendelejew, sowie die Anwendbarkeit der Ritzschen Formel für die Energieniveaus zeigen, dass es eine sinnvolle Näherung ist, die Elektronen im Atom als in einem Coulombschen Felde befindlich zu behandeln.

Es ist daher naheliegend, das folgende Atommodell zu betrachten. Die Elektronen im Atom werden in «grosse Schichten» eingeteilt. Zur n-ten grossen Schicht gehören alle Elektronen mit der Hauptquantenzahl n. Die Elektronen der n-ten grossen Schicht sollen durch wasserstoffähnliche Wellenfunktionen mit der effektiven Kernladung Z_n beschrieben werden.

Statt Z_n kann man den mittleren quadratischen Impuls p_n einführen, der mit Z_n durch die Beziehung

$$Z_n = n p_n \frac{a}{h} \qquad (a \text{— Wasserstoffradius}) \tag{42}$$

zusammenhängt.

Unter diesen Annahmen kann man die Energie eines Atoms als Funktion der Kernladung Z und der Parameter p_n berechnen und die Werte der p_n aus der Minimumforderung bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass unter den gemachten Annahmen die Wellenfunktionen der Elektronen einer grossen Schicht zwar zueinander, nicht aber zu den Funktionen einer anderen grossen Schicht orthogonal ausfallen. Es ist daher konsequent, die Austauschenergie zwischen den zu verschiedenen grossen Schichten gehörenden Elektronen zu vernachlässigen und nur die Austauschenergie innerhalb jeder Schicht zu berüchsichtigen.

Dieses Verfahren, auf Atome mit 2 grossen Schichten angewandt, ergab sehr befriedigende Resultate. Für Na^+ ($Z = 11$) bekommt man z. B. (in atomaren Einheiten):

$$p_1 = 10.63; \quad p_2 = 3.45 \qquad (Z = 11) \tag{43}$$

und für Al^{+++} ($Z = 13$)

$$p_1 = 12.62; \quad p_2 = 4.45 \qquad (Z = 13). \tag{44}$$

Für das Abschirmungspotential bekommt man nach dieser Methode einen einfachen analytischen Ausdruck. Mit den obigen Werten von p_1 und p_2 unterscheidet

sich dieser Ausdruck kaum von den auf unvergleichlich schwierigerem numerischen Wege berechneten Hartreeschen «self-consistent field» und ist vielleicht sogar genauer als das letztere, da er im Fall des Na-Atoms zwischen dem «self-consistent field» mit und ohne Austausch liegt ([6]).

Die Genauigkeit des hier vorgeschlagenen Atommodells scheint somit, mindestens für nicht zu schwere Atome, ziemlich hohen Anforderungen zu genügen.

In dem Maasse aber, in welchem unser Atommodell zutrifft, kann man für die «gemischte Dichte» eines Atoms die Summe der Ausdrücke (39) für die im Atom vorhandenen grossen Schichten benutzen. Die Kenntnis der «gemischten Dichte» ermöglicht aber—wie dies besonders von Dirac([7]) hervorgehoben wurde—die Beantwortung aller Fragen die sich auf das Atom beziehen, insbesondere die Berechnung der Atomformfaktoren. Als Beispiel sei der Atomformfaktor F_n für die n-te grosse Schicht angeführt. Wir haben, in atomaren Einheiten,

$$F_n = \int e^{i\mathbf{kr}} \rho_n(\mathbf{r}, \mathbf{r})\, d\tau = \int \rho_n(\mathbf{p}, \mathbf{p}-\mathbf{k})(d\mathbf{k}). \tag{45}$$

Setzt man hier für $\rho_n(\mathbf{p}, \mathbf{p}-\mathbf{k})$ den aus (39) folgenden Ausdruck, so lässt sich das Integral in geschlossener Form auswerten. Mit der Abkürzung

$$x = \frac{4p_n^2 - k^2}{4p_n^2 + k^2} \tag{46}$$

bekommt man

$$F_n = F_n(x) = \frac{1}{4n^2} T_n'(x)(1+x)^2 \{P_n'(x) + P_{n-1}'(x)\}, \tag{47}$$

wo mit $T_n'(x)$ die Ableitung des Tschebyscheffschen Polynoms

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x) \tag{48}$$

und mit $P_n'(x)$ diejenige des Legendreschen Polynoms $P_n(x)$ bezeichnet ist. Für $k = 0$ wird $x = 1$ und $F_n(1) = n^2$.

Die Summe der Ausdrücke (40) über die im Atom vorhandenen grossen Schichten ist proportional der Ladungsdichte im Impulsraum. Diese Grösse kann mit dem aus dem Fermischen statistischen Atommodell folgenden Ausdruck verglichen werden, der freilich weniger genau ist. Für die Atome Ne ($Z = 10$) und Na^+ ($Z = 11$) findet man für grosse p eine recht gute Übereinstimmung, während für kleine p (etwa $p < 2$ atom. Einh.) der Fermische Ausdruck viel zu hohe Werte der Ladungsdichte ergibt. Zum Schluss sei bemerkt, dass unsere Methode, welche bei der Anwendung auf Atome mit ausgefüllten grossen Schichten besondere Vereinfachungen mit sich bringt, auch als Grundlage für die Behandlung der Atome mit nicht ausgefüllten Schichten verwendet werden kann.

Lebedewsches Physikalisches Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Moskau.
Physikalisches Institut der Universität Leningrad.

Eingegangen
d. 3 IV 1935.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] В. Фок. Начала квантовой механики, Ленинград, 1932. [2] G. Wentzel, ZS. f. Physik, 58, 348 (1929). [3] Bloch, Contribution to the Theory of the Compton Line, Phys. Rev., 46, 674 (1934). [4] Bethe, Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie, Ann. d. Phys., 5, 325 (1930). [5] J. v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin, Jul. Springer, 1932. [6] V. Fock and M. Petrashen, On the Numerical Solution of the Generalized Equations of the Self-Consistent Field, Phys. ZS. d. Sow. Union, 6, 368, 1934. [7] P. A. M. Dirac, Note on the Interpretation of the Density Matrix in the Many-Electron Problem, Proc. Cambr. Phil. Soc., vol. 28 II, p. 240 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1935
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК „СОВПРЕН"[1]

А. Л. КЛЕБАНСКОГО, Л. Г. ЦЮРИХА, И. М. ДОЛГОПОЛЬСКОГО и др.

(*Представлено академиком* **А. Е. Фаворским**)

Реакция низкотемпературной полимеризации ацетилена в водном растворе катализатора CuCl — NH_4Cl с образованием первичных продуктов полимеризации — соединений алифатического ряда, а также синтез хлоропренового каучука были впервые описаны в работе американских химиков, опубликованной в журнале Американского Химического общества за ноябрь 1931 г.[2] Однако, в указанной работе описан прерывный метод полимеризации, который дает в основном дивинилацетилен и высшие полимеры ацетилена.

Что касается моновинилацетилена, то хотя указанные авторы считают его неизбежной стадией полимеризации ацетилена, однако метода синтеза его не дают и ограничиваются замечанием, что им удалось изменить процесс таким образом, что можно получить моновинилацетилен в значительных количествах. Однако, в виду того, что процесс этот весьма сложный, авторы обещают изложить его в отдельной статье, которая до сегодняшнего дня не появилась.

Немедленно после опубликования этой работы, мы приступили к воспроизведению этого синтеза, причем поставили себе задачей разработать промышленно пригодный метод получения моновинилацетилена, а также проработать все остальные стадии процесса таким образом, чтобы сделать их технологически пригодными для осуществления в крупном производственном масштабе.

Работа эта была начата в Органической лаборатории ГИПХ в феврале 1932 г. по побуждению директора Института Р. М. Куск и при его активном содействии инициативной группой сотрудников в составе научного руководителя

[1] Доклад, прочитанный А. Л. Клебанским 14 декабря 1934 г. на сессии Академии Наук СССР.
[2] Journ. Am. Chem. Soc., 1931, vol. 53, стр. 4197, J. A. Nieuwland, S. Calcott and F. Downing.

А. Л. Клебанского и старших научных сотрудников — Л. Г. Цюриха и И. М. Долгопольского, под руководством которых проведена вся работа.[1]

Параллельно с исследовательскими работами по синтезу в ГИПХ, проводилась работа в Ленинградском филиале НИИРП по освоению и переработке каучука под руководством главного инженера Е. Д. Колесова. В ноябре 1932 г. ГИПХ и НИИРП уже рапортовали Правительству о вновь рожденном каучуке, который получил название «совпрена» (советский прен).

Немедленно была назначена высокоавторитетная правительственная комиссия в составе академиков А. Е. Фаворского и С. В. Лебедева, автора метода получения синтетического каучука (СК) из спирта, члена корреспондента Акад. Наук проф. Б. В. Бызова, автора метода получения каучука из нефти, члена-корреспондента Акад. Наук проф. А. А. Яковкина, Ю. С. Залкинда, секретаря Петроградского райкома ВКП(б) тов. С. М. Соболева, бывш. техруководителя НИИРП тов. Горбунова и ряда других лиц под председательством уполномоченного Наркомтяжпрома по Ленинградской области — тов. Светикова.

Комиссия в течение месяца тщательно проверяла все детали процесса как в лаборатории, так и на опытной установке и в своем заключении отметила ряд оригинальных моментов, внесенных в работу сотрудниками ГИПХ, а также огромное преимущество этого метода по сравнению с другими методами получения СК.

Особенно было отмечено высокое качество полученного каучука и его преимущество не только по сравнению с другими видами СК, но и над природным каучуком в отношении целого ряда свойств.

На основании решения правительственной комиссии было приступлено по приказу Наркомтяжпрома к строительству крупного опытного завода производительностью на тонну в день.

Проект, монтаж и пуск завода были осуществлены работниками ГИПХ. Завод был пущен в июле 1934 г.

В настоящее время завод может уже дать запроектированную продукцию.

Одновременно было приступлено к проектированию комбината в Эривани на базе энергии Канакирской ГЭС. Технологический процесс получения каучука «совпрен» осуществляется в следующие стадии:

I. Непрерывная полимеризация ацетилена, с образованием м. в. а. в виде основного продукта реакции на 75—80% и дивинилацетилена и высших полимеров в качестве побочного продукта на 20—25%. Использование ацетилена идет при этом почти на 100%.

II. Улавливание продуктов полимеризации и их разделение, выделение чистого м. в. а.

[1] Одним из активных участников работы с первых же дней является Ю. В. Тренке.

III. Присоединение HCl к м. в. а. с образованием хлоропрена. При этом происходит увеличение в весе за счет дешевой HCl, практически на 50—60%, теоретически на 70%.

IV. Полимеризация хлоропрена в каучук и его стабилизация. Последняя стадия практически идет без потери по разработанному нами новому варианту полимеризации.

V. Использование побочных продуктов дивинилацетилена и высших полимеров путем их дальнейшей полимеризации в высоко-молекулярные соединения, которые находят применение в качестве лака и синтетической олифы или сами по себе, или же в виде своих производных. Рассмотрим каждую стадию процесса в отдельности.

Механизм реакции полимеризации ацетилена согласно вышеуказанным литературным данным представляется следующим образом.

Ацетилен в присутствии катализатора, представляющего собой комплекс $CuCl — NH_4Cl$ активируется, переходя в таутомерную форму ацетилена — ацетилиден.

$$CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = C =$$

Этот активный ацетилен, вступая в комплексное соединение, реагирует с другой молекулой ацетилена с образованием продуктов полимеризации. В первой стадии идет образование димера винилацетилена; последний, как соединение, имеющее активную ацетиленовую связь, может активироваться сам, вступая в соединение с другой молекулой либо ацетилена, либо винилацетилена.

В первом случае идет образование ацетиленилдивинила, во втором винилдивинилацетилена или тетрамера. М.в.а. может также реагировать с молекулой активированного ацетилена, с образованием дивинилацетилена. Ацетиленилдивинил в свою очередь, как соединение, имеющее ацетиленовый водород, также может активироваться, что по Ньюланду тождественно переходу в таутомерную форму ацетиленового соединения. Полученный активный таутомер может реагировать с неактивной молекулой ацетиленилдивинила, с образованием гексамера ацетилена (ацетиленилдивинил не был выделен американскими авторами и впервые открыт в нашей лаборатории).

Схема процесса полимеризации представляется следующим образом:

(I) $$\underset{\text{ацетилен}}{CH \equiv CH} \rightarrow CH_2 = C = \text{(активная форма ацетилена)}$$

(II а) $$CH \equiv CH + = C = CH_2 \rightarrow \underset{\text{моновинилацетилен}}{CH \equiv C — CH = CH_2}$$

(II в) $$CH_2 = CH — C \equiv CH +$$
$$+ = C = CH_2 \rightarrow \underset{\text{дивинилацетилен}}{CH_2 = CH — C \equiv C — CH = CH_2}$$

М. в. а. может сам активироваться и вступать в соединение с молекулой ацетилена:

$$CH_2 = CH - C \equiv CH \rightarrow CH_2 = CH - CH = C = +$$
$$+ CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = CH - CH = CH - C \equiv CH$$

ацетиленилдивинил

(III) $$CH_2 = CH - CH = C = +$$

активная форма м. в. а.

$$+ HC \equiv C - CH = CH_2 \rightarrow CH_2 = CH - CH = CH - C \equiv C - CH = CH_2$$

тетрамер ацетилена

(IV) $$CH_2 = CH - CH = CH - C \equiv CH \rightarrow CH_2 = CH - CH =$$
$$= CH - CH = C = +$$

ацетиленилдивинил

$$+ CH \equiv C - CH = CH - CH = CH_2 \rightarrow$$
$$CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH - C \equiv C - CH = CH - CH = CH_2$$

гексамер ацетилена

Рассматривая схему механизма реакции, предлагаемой Ньюландом, надо сказать следующее:

Эта схема достаточно хорошо согласуется с составом полученных продуктов полимеризации и достаточно хорошо объясняет, почему именно образуются эти продукты, а не другие. Согласно имеющимся данным, правда, еще далеко не обоснованным,[1] ацетилен представляет смесь двух таутомерных форм неактивного ацетилена и активной формы последнего, так называемого ацетилидена $CH_2 = C =$, который находится в обыкновенном ацетилене только в долях процента. Но, очевидно, при образовании комплекса, таутомерное равновесие будет передвигаться в сторону активной формы, так как двувалентный углерод будет насыщаться за счет координационных связей комплекса.

Таким образом, вследствие такого сдвига равновесия, в виду непрерывного уноса продуктов реакции возможно значительное увеличение количества активного ацетилена, что, вероятно, имеет место в растворе катализатора $CuCl - NH_4Cl$.

В процессе полимеризации идет частичный распад первоначального комплекса, причем активированный ацетилен реагирует с неактивированной ацетиленовой молекулой. Однако, можно было бы объяснить механизм реакции полимеризации ацетилена без допущения такой таутомерной формы ацетилена или изоацетилена, существование которого далеко не доказано.

[1] Ingold. Journ. Chem. Soc., 1924, стр. 1528.

Можно допустить, что при образовании комплекса между ацетиленом и $CuCl-NH_4Cl$ происходит ионизация водорода ацетилена.[1]

Комплексы из ацетилена $CuCl-NH_4Cl$ в литературе не описаны, однако Chavastelon[2] изучал комплексы, образуемые ацетиленом с CuCl, KCl, причем он различает два вида комплекса:

$$C_2H_2\ [(Cu_2Cl_2)\ KCl]_2 \text{ желтый}$$

$$C_2H_2-(Cu_2Cl_2)\ KCl \text{ — белый комплекс}$$

Первый образуется при недостатке ацетилена, второй при избытке последнего, причем оба комплекса могут переходить один в другой.

Комплексы с CuCl и NH_4Cl имеют, видимо, значительно более сложное строение $C_2H_2\ [(Cu_2Cl_2)\ NH_4Cl]_3$ — золотисто-оранжевого цвета, как это нами установлено.

Согласно предложенной схеме об ионизации ацетилена в комплексе, последние формулы комплекса можно представить следующим образом:

$$H^{\cdot}\ [C_2H_2\ (Cu_2Cl_2)\ NH_4\ Cl]'\ n,$$

т. е. аналогично тому, как мы комплекс HCl, CuCl изображаем $H^{\cdot}\ (CuCl_2)'$ или $NH_4ClCuCl \rightarrow NH_4^{\cdot}\ (CuCl_2)'$.

Вопрос о том, соответствует ли активированное состояние ацетилена ионизированному или таутомерной форме ацетилена $CH_2=C=$ требует еще дальнейшего исследования. Мы ведем это исследование разными путями.

Образование отдельных продуктов полемеризации ацетилена представляется по этой схеме след. образом:

I.
$$\left.\begin{matrix} CH \equiv CH \\ +\downarrow \quad\quad \downarrow \\ H^{\cdot} - C \equiv CH' \end{matrix}\right\} \rightarrow CH_2=CH-C\equiv CH$$

моновинилацетилен

II.
$$\begin{matrix} CH_2=CH-C\equiv & C^{\cdot} & \ldots\ldots & H^{\cdot} \\ & +\downarrow & & +\downarrow \\ & CH & \equiv & CH \end{matrix} \rightarrow$$

$$CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2$$

дивинилацетилен

[1] О возможности ионизации ацетилена и о наличии в нем слабо кислотных свойств см. Chavastelon. C. R. Acad. Sci. Paris, № 125, стр. 245; Billitzer. Ztschr. f. phys. Chem., № 40, стр. 535—544; Monatsh. f. Chemie. № 23, стр. 199, 216; Küspert. Ztschr. f. phys. Chem. Untersuch. № 17, стр. 292; Skossarewski. Chem. Zeit. № 38 (1914 г.), стр. 794, см. также Mignonac et Saint-Annay C. R., 1929, № 74, стр. 959.

[2] Chavastelon. C. R., 1897, № 125, стр. 1034; № 127, стр. 68; 1900, № 130, стр. 1634; № 130, стр. 1764; 1901, № 131, стр. 48.

III.

$$CH_2=CH-C\equiv CH \rightarrow$$
$$+\downarrow \quad \downarrow$$
$$H^{\cdot} - C\equiv CH'$$
$$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CH$$

ацетиленилдивинил

IV.

$$CH_2=CH-C\equiv CH$$
$$+ \quad +\downarrow$$
$$H - C\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow$$
$$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv C-CH=CH_2$$

тетрамер

Как видно, предлагаемая схема отличается от приведенной выше схемы тем, что при образовании дивинилацетилена приходится допускать активирование не ацетилена, а моновинилацетилена, по существу же ничего не меняется. Между тем допущение такой ионизации объясняет роль и значение известной концентрации HCl в каталитическом растворе. Кроме того, эта схема лучше согласуется с обычными воззрениями на строение комплексных соединений и механизм реакции. Аналогичная схема приведена в работе Mignonac et Saint-Aunay (loc. cit.).

Задавшись целью разработать пригодный для промышленности метод синтеза винилацетилена, мы проводили работу следующим образом: первоначально мы занялись воспроизведением прерывного метода полимеризации ацетилена, описанного в цитированной работе Ньюланда, который заключается в следующем:

Весьма концентрированный раствор CuCl и NH_4Cl в воде в присутствии металлической меди насыщается ацетиленом и оставляется стоять на 6—7 дней при комнатной температуре, после чего полученный комплекс подвергается нагреву, при этом отгоняется дивинилацетилен. При воспроизведении этих работ для нас стало очевидным, что кроме дивинилацетилена можно получить таким путем довольно значительное количество моновинилацетилена, — до 10—13% и больше на затраченный ацетилен. При сокращении времени стояния насыщенного катализатора до двух часов и меньше удалось получить 22—25% моновинилацетилена на затраченный ацетилен.

Больше того, вопреки имеющимся в литературе (1; loc. cit.) данным Ньюланда удалось установить, что если вести отгонку непосредственно после насыщения, то отгоняется не неизменившийся ацетилен, как это утверждает Ньюланд, а продукт его полимеризации, преимущественно дивинилацетилен. Таким образом, нам стало ясно, что процесс полимеризации идет гораздо быстрее, возможно, что реакция идет даже мгновенно при контакте ацетилена с катализатором. Это побудило нас коренным образом изменить всю методику работы. Мы исходили при этом из следующего соображения: трудности синтеза моновинилацетилена из C_2H_2 заключаются в том, что моновинилацетилен в присутствии катализатора

вступает в дальнейшую реакцию с молекулой активированного ацетилена, образуя тример. С целью предотвратить этот процесс, мы решили вести реакцию таким образом, чтобы моновинилацетилен отгонялся сразу в момент своего образования. Если представить себе механизм этой реакции в образовании комплекса из трех компонентов C_2H_2, $CuCl_4$, NH_2Cl, то мы старались вести распад этого комплекса в момент его образования с немедленным удалением из зоны реакции образовавшихся первичных продуктов полимеризации; благодаря быстрому уносу и охлаждению происходит фиксация равновесия сложной системы, состоявшей из C_2H_2, C_4H_4, C_6H_6, находящихся на катализаторе в состоянии неустойчивого равновесия. С целью оформления этой идеи, процесс полимеризации проводится следующим образом: ацетилен непрерывной струей пропускается через нагретый до 70—80°C концентрированный раствор катализатора CuCl, NH_4Cl, примерно след. состава: 1000 ч. CuCl, 575 ч. NH_4Cl, 1000 ч. воды и 30—35 см^3 HCl (1.19), причем катализатор находится в растворенном состоянии.[1]

Соотношение моно- и дивинилацетилена зависит от продолжительности контакта ацетилена с катализатором. Можно установить как общую закономерность, что процентное соотношение между моно- и дивинилацетиленом находится в обратной зависимости к продолжительности контакта. Можно добиться соотношения 90% м.в.а. и 10% д.в.а. при соответствующих скоростях пропускания газа, но пропент использования при одновременном пропускании соответственно падает, опускаясь до 4—5%. При увеличении продолжительности контакта процент конверсии ацетилена может быть увеличен при однократном пропускании до 40% и выше, при соответствующей высоте столба жидкости, но за счет некоторого ухудшения соотношения:

$$\frac{\text{м.в.а.}}{\text{д.в.а.}}\ (75:25).$$

На основании сказанного, очевидно, что при данных скоростях процент конверсии ацетилена и соотношение димера к тримеру будет зависеть от высоты столба жидкости и от степени перемешивания.

Чтобы увеличить высоту столба жидкости и степень распределения газа и тем самым создать лучшее использование ацетилена при данной скорости, мы ведем процесс в аппаратах типа колонн.

В лаборатории и на опытной установке ГИПХ были изучены оптимальные условия процесса полимеризации ацетилена и влияние различных факторов: температуры, продолжительности контакта ацетилена с каталитической средой

[1] Непрерывный метод полимеризации ацетилена в водном растворе катализатора CuCl — NH_4Cl, H_2O — HCl заявлен тт. Клебанским, Цюрихом и Долгопольским в Комитете по делам изобретений СССР (заявочные свид. от 14 IX 1932 г. и от 19 XI того же года, за №№ 115599/8414 и 120130/8952, авторское свид. от 17 III 1933 г.).

влияние состава катализатора, концентрации и роли отдельных компонентов CuCl, NH_4Cl, HCl, H_2O и их соотношение.

На основании ряда опытов удалось установить, что максимальная активность катализатора достигается при соотношении компонентов $CuCl : NH_4Cl = 1 : 1$.

Однако, это соотношение может быть достигнуто при различных концентрациях как CuCl, так и NH_4Cl. Путем варьирования самых разнообразных концентраций, было выяснено, что оптимальная концентрация лежит в пределах 30—45% содержания CuCl, при сохранении указанного выше соотношения компонентов.

Понижение концентрации за указанный предел нежелательно, так как вызывает значительную неустойчивость раствора комплекса, образуемого $CuCl — NH_4Cl$ с C_2H_2, способствуя выпадению его из раствора, кроме того, не исключена возможность гидролиза комплекса, с образованием пурпуро-фиолетовых осадков по следующей схемам, по схеме Chavastelon'a:

$$2\ (C_2H_2Cu_2Cl_2) + H_2O \rightleftarrows C_2H_2Cu_2Cl_2Cu_2O + C_2H_2 + 2HCl,$$

или же, по схеме Manchot,[1] состав этого комплекса следующий:

$$C_2\ Cu_2\ CuCl\ H_2O.$$

Образование его представляется следующим образом:

$$C_2H_2 + 3CuCl \rightleftarrows C_2Cu_2CuCl + 2HCl$$

И по той и по другой схеме очевидно, что добавка HCl будет сдвигать равновесие влево с образованием соответствующих комплексов. Так как темнофиолетовый комплекс нерастворим и является продуктом гидролитического расщепления активного комплекса CuCl с ацетиленом, то естественно, что его образование нежелательно, поэтому к раствору катализатора, представляющего собой раствор комплекса $CuCl — NH_4Cl$ в воде, добавляется небольшое количество HCl порядка 0.5% и меньше. Прибавление HCl необходимо не только к разбавленному раствору катализатора, где есть опасность гидролиза, но также к концентрированным растворам, чтобы получить достаточно эффективный катализатор, причем в виду непрерывного его израсходования, вследствие улетучивания и разных химических реакций, имеющих место при пропускании ацетилена через раствор катализатора, как то: образование хлористого винила, частичное окисление CuCl небольшими примесями кислорода с переходом в $CuCl_2$ и друг., — необходима постоянная добавка HCl к раствору катализатора.

[1] L. Ann., 1912, № 387, стр. 257.

Роль соляной кислоты, возможно, заключается в том, что создает нужную концентрацию водородных ионов, необходимую для возникновения активного комплекса с ацетиленом.

Значительное увеличение концентрации HCl ведет к образованию, главным образом хлорвстого винила и ацеталдегида.

Оптимальный температурный предел реакции полимеризации ацетилена 50—100° C.

Ниже температуры 50° C растворимость CuCl — NH_4Cl в воде значительно понижается, но в указанных пределах температур процент конверсии ацетилена при однократном пропускании, а стало быть и активность тем больше, чем выше температура, кроме того при повышении температуры также возрастает отношение м.в.а. и д.в.а.

При низких температурах есть однако опасность смолообразования в виду того, что высшие полимеры ацетилена не уносятся полностью из зоны реакции и могут подвергаться дальнейшей полимеризации с образованием смол. Последние составляют небольшой процент от общего количества продуктов реакции — около 0,3—0,4%. Но накопляясь в реакторе могут цементировать насадку или создавать закупорки и таким образом уменьшить значительно активность реакции.

Последнее время нами найден способ удаления смол путем извлечения их растворителями, с непрерывным удалением растворов смол, которые подвергаются регенерации. Процесс при этих условиях может итти долго и без перерывов.[1]

Продолжительность жизни катализатора весьма велика. Был проведен ряд опытов как в лаборатории, так и на опытной установке и в крупнозаводском масштабе продолжительностью 1—1½ месяца и больше. Катализатор при этом сохранил и в конце опыта свою активность. Опыт только пришлось прекратить в виду значительного осмоления реактора, так как в указанной стадии работы мы еще не знали способа удаления смол, который стал применяться нами лишь в последнее время.

Чрезвычайно важным для промышленного осуществления является вопрос о материале аппаратуры. Так как процесс ведется в присутствии HCl при нагревании, то большинство металлов отпадает по соображениям коррозии. Как было уже указано, в целях восстановления раствора катализатора CuCl и для предотвращения окисления, процесс проводится в присутствии меди. Так как катализатор представляет насыщенный раствор CuCl, то можно было ожидать, что медь будет достаточно устойчива к коррозии.

[1] Метод непрерывного удаления смол из реактора, применяя ряд растворителей, которые, непрерывно циркулируя, уносят с собой смолы и тем самым увеличивают продолжительность работы реактора и катализатора, заявлен в Комитете по делам изобретений СССР (заявочное свид. от 9 II [illegible] г. за № [illegible]) Клебанским, Долгопольским, Цюрихом и Тренке.

Опасение значительных потерь меди за счет окисления отпадает, так как окисление катализатора, если имеет место в незначительной степени от примеси кислорода воздуха в ацетилене, восстанавливается в значительной степени самим же ацителеном, при прохождении его через раствор. Ацетилен при этом присоединяет хлор за счет галоида $CuCl_2$, образующейся при окислении $CuCl$ в присутствии HCl, превращаясь сам в дихлорэтилен. Исходя из этих соображений, нами была принята медь, как материал аппаратуры. Когда был установлен тепловой баланс реакции, стало ясно, что необходимое тепло может быть полностью скомпенсировано за счет подогрева газов, и таким образом есть возможность применения аппаратуры из любого кислотостойкового материала, даже и не теплопроводного как Haveg, плавленные каменные породы и друг. Не исключено и применение дерева. Последние материалы представляют тем больше преимуществ по сравнению с медью, что не вызывают опасности образования ацетиленистой меди. Последнее время мы успешно применяем в качестве материала аппаратуры железо, покрытое эмалью.

Улавливание продуктов реакции

Этот вопрос представляется весьма сложным в газовой реакции, которая ведется непрерывно и не идет до конца. Эти трудности тем более, если учесть, что основной продукт реакции — винилацетилен кипит низко при $+5°$ C и что общее содержание продуктов реакции в смеси с непрореагировавшим ацетиленом составляет в среднем 30—25% весовых. Унос при этих условиях очень большой, и чтобы уловить винилацетилен при этих условиях полностью конденсацией, необходимо смесь газов охладить до -60—$70°$ C.

Трудности улавливания и разделения продуктов реакции конденсацией углубляется еще в значительной степени детонирующей способностью отдельных компонентов газовой смеси.

В этом отношении представляют значительную опасность тримеры и высшие полимеры ацетилена, способные образовать детонирующие перекиси при их полимеризации в соприкосновении с воздухом при условии, если не было добавлено стабилизатора. В виду трудности наладить конденсацию при низких температурах, нами была разработана схема разделения продуктов реакции и улавливания полимеров ацетилена методом избирательной абсорбции.[1] В качестве абсорбента был нами выбран ксилол, который из целой серии проверенных нами растворителей (ксилол, керосин, сольвент-нафта, пиронафта, вазелиновое масло

[1] Метод непрерывного разделения продуктов полимеризации ацетилена и их выделения из газовой смеси путем абсорбции растворителями заявлен в Комитете по делам изобретений СССР (заявочное свид. от 19 XI 1932 г., за № 118845/8774, авторское свид. от 17 III 1933 г. на имя А. Л. Клебанского, И. М. Долгопольского и Тренке.

и смеси указанных растворителей), обладает наибольшей растворяющей способностью к моновинилацетилену, почти не растворяя при этом ацетилена.

Ксилол еще обладает тем преимуществом, что он прекрасно растворяет продукты полимеризации ацетилена и таким образом в значительной степени способствует их стабилизации. Процент неотгоняющегося от ксилола моновинилацетилена остается постоянным и по анализу равен в среднем около 0.1% от веса ксилола. Оптимальная температура дезорбции соответствует температуре кипения ксилола 130—140° C.

В нашей смеси газов нам удавалось добиться содержания м.в.а. в ксилоле в среднем около 4—5%.

Последнее время, благодаря увеличенному проценту конверсии ацетилена при однократном пропускании, доходящем до 35—40% и выше, процентное содержание м.в.а. в абсорбенте достигает 10% и более.

Синтез хлоропрена из м.в.а.

(Работа проведена К. К. Чевычаловой)

Химическая реакция, имеющая место при получении хлоропрена, идет, согласно данным Карозерса, в следующие стадии:[1] первая стадия — образование хлоро-4-бутадиена-1-2; точка кипения 88°, а вторая — изомерация его в хлоропрен, который является хлоро-2-бутадиеном-1.3 (т. кип. 59.4° C). Реакция может быть представлена следующим образом:

$$CH_2 = CH - C \equiv CH + HCl \rightarrow Cl\,CH_2 - CH = C = CH_2$$

$$CH_2Cl - CH = C = CH_2 \rightarrow CH_2 \equiv CCl - CH = CH_2$$

Если присутствует большой избыток HCl или если продолжительность реакции слишком велика (больше 5 ч.) или же если поднять температуру выше 20° C, то реакция идет дальше, и образуется дихлоро-2-4-бутен-2.

$$\underset{\displaystyle Cl}{CH_2 = \overset{}{C}} - CH = CH_2 + HCl \rightarrow CH_3 - CCl = CH - CH_2Cl$$

Изомеризация хлора-4-бутадиена-1-2 в хлоропрен лучше всего идет под действием разбавленной соляной кислоты в присутствии катализатора из CuCl, NH_4Cl. В процессе гидрохлорирования обе стадии идут одновременно, не останавливаясь на промежуточной фазе.

[1] Journ. Am. Chem. Soc., 1932, стр. 4066, W. Carothers.

Для этого в раствор соляной кислоты сразу задается катализатор из CuCl, NH_4Cl.

Нами установлено, что как первая, так и вторая стадии, т. е. присоединение HCl к моновинилацетилену с образованием хлоро-4-бутадиена-1-2 и превращение последнего в хлоропрен, идут уже на холоду при температуре ниже точки кипения моновинилацетилена от 0 до + 5° С.

Это позволило провести процесс присоединения HCl к м.в.а. без давления. В виду того, что хлоропрен способен дальше реагировать с HCl, присоединяя последний в положение 1—4 с образованием дихлоро-2-4-бутена-2, мы прибавляем постепенно охлажденную около 0° соляную кислоту, в которой растворен катализатор CuCl — NH_4Cl к охлажденному ниже 0° моновинилацетилену. Так как обе жидкости — раствор катализатора и м.в.а. — представляют две не смешивающиеся жидкости, — реакция ведется при сильном перемешивании. Основная масса раствора катализатора добавляется при температуре около + 5° С. Затем дают температуре постепенно подняться за счет теплоты реакции до + 20°.[1]

Прореагировавший хлоропрен отделяется от раствора катализатора, отмывается от соляной кислоты и перегоняется в вакууме, так как хлоропрен очень чувствителен к нагреву и полимеризуется частично во время отгонки, при этом получаются жидкие димеры и недоброкачественные полимеры. В целях понижения полимеризации хлоропрена к нему прибавляют 0.5—1% стабилизатора. В качестве такового могут применяться пирогаллол, пирокатехин, неозон и др. вещества. Мы остановили свой выбор на неозоне.

При ректификации хлоропрена остается всегда кубовый остаток в количестве 10—12% по весу сырого хлоропрена, состоящий из дихлоридов (25—30% от остатка), жидких димеров приблизительно столько же; остальное представляет собой каучук → низкомолекулярный, так как он получен при высокотемпературной полимеризации и, кроме того, частично разлагается при отгонке высококипящих димеров. Он содержит значительное количество абсорбированных терпеновых димеров, и потому он довольно липкий. Подробно об использовании этих кубовых остатков от ректификации хлоропрена будет сказано ниже.

Солянокислый раствор отработанного катализатора, содержащий почти весь CuCl, NH_4Cl и значительные количества не вступившего в реакцию HCl, идет на регенерацию, которая заключается в дополнительном насыщении HCl газом вместо истраченного и восстановления частично окисленной во время всех операций полухлористой меди. При этом идет некоторое увеличение содержания CuCl в растворе катализатора.

[1] Указанный метод проведения реакции гидрохлорирования м.в.а. без давления (а также возможность проведения этой реакции в растворителях) заявлен в Комитете по делам изобретений СССР тт. Клебанским, Тренке, Долгопольским и Чевычаловой (заявка от 14 IX 1933 г., за № 134771/10752, авторское свид. от 24 XII 1933 г.).

Это накопление не мешает реакции получения хлоропрена, и потому ведут накопление CuCl до тех пор, пока нет опасности его высаживания.

Когда концентрация достигла предела насыщения, часть раствора выводят и подвергают обезмеживанию. Электрохимически восстановленный раствор катализатора загрязнен некоторыми следами органических примесей, от которых он освобождается фильтрованием через фильтр с активированным углем или обработкой растворителями вроде CCl_4, тетрахлорэтана и др., а затем раствор катализатора идет на регенерацию путем насыщения HCl газом.

Эффективность работы катализатора мало меняется при многократной повторной регенерации: одни и те же растворы могут служить довольно значительное время, 10—15 раз и больше. Чтобы освежить катализатор, мы выводим постепенно часть раствора, которая предварительно обезмеживается. Таким образом, катализатор весь меняется после 15—20 дней работы. Весьма серьезный момент для процесса гидрохлорирования представляет вопрос о материале аппаратуры. Как известно, почти нет достаточно стойких металлов или сплавов к концентрированной соляной кислоте. Нами был испытан в отношении устойчивости к раствору катализатора в наших условиях целый ряд баккелитовых лаков. В результате этих испытаний удалось подобрать несколько сортов, показывающих достаточную стойкость. Опыт полугодовой работы на опытной установке показал достаточно удовлетворительные результаты на аппаратах, покрытых этим лаком. Эбонитирование и гуммирование аппаратов себя не оправдало, и защитный покров очень быстро разрушается, вследствие влияния хлоропрена, а также из-за усиленного старения каучука под действием медных солей.

Одновременно была проверена кислотоупорная эмаль, полученная с Думинического завода, которая показала полную пригодность и по своей стойкости и сроку службы значительно превосходит баккелитовый лак.

За последние годы химиком органической лаборатории Ю. В. Тренке разработан метод получения хлоропрена из ацетилена непрерывно в одну стадию без выделения промежуточного продукта м.в.а.

Эта методика работы имеет следующие преимущества:

1) упрощает технологический процесс, давая возможность исключить абсорбцию и дезорбцию винилацетилена растворителем, позволяя направить газы после освобождения от высших полимеров непосредственно в реактор, где происходит присоединение HCl к винилацетилену. Таким образом, полимеризация и гидрохлорирование ацетилена идут в одну стадию;

2) сам процесс гидрохлорирования значительно упрощается в аппаратурном отношении, так как аппараты с мешалками заменяются аппаратами колонного типа. Последние же гораздо проще изготовить из любого кислотоупорного материала, что является немаловажным обстоятельством, если учесть трудности работы с соляной кислотой;

3) крупным преимуществом этого метода работы является значительное увеличение производительности аппаратуры в связи с непрерывностью данной части процесса;

4) в виду наличия большого количества газа, не участвующего в реакции, не требуется значительного охлаждения, что особенно важно, если учесть строгий температурный режим, необходимый при реакции гидрохлорирования винилацетилена, для избежания образования дихлоридов. Трудность получения хлоропрена в присутствии ацетилена заключается в том, что ацетилен также способен присоединять HCl под действием катализаторов в солянокислом растворе.

Путем систематического изучения поведения отдельных компонентов газовой смеси (ацетилена и моновинилацетилена) при различных концентрациях как соляной кислоты, так и CuCl и при различной продолжительности контакта, удалось подобрать такие условия, при которых присоединение HCl к ацетилену с образованием хлористого винила почти не имеет места. Реакция же присоединения HCl к винилацетилену идет в газовой фазе весьма активно уже при кратковременном контакте, что делает возможным осуществление непрерывного процесса; при этом при определенных установленных оптимальных условиях (концентрация HCl около 25—27% и катализатора 10—12% CuCl, температура 20° C) присоединение HCl идет только к винилацетилену, не затрагивая ацетилена. Выход хлоропрена при этих условиях достигает 80% и больше.

Необходимой предпосылкой для проведения всей реакции непрерывным путем является освобождение газовой смеси от д.в.а. Последний может быть в основном отделен конденсацией при —25° раствором хлористого кальция и частичной абсорбцией ксилолом. Небольшой остаток его может быть удален путем тщательной ректификации хлоропрена, так как разность точек кипения хлоропрена и д.в.а. достигает 23—24° при 760 мм давления.

Изучение продолжительности жизни катализатора в условиях непрерывного процесса показало, что он может работать длительное время без регенерации. Производительность на 1 г CuCl составляет 50-кратное количество от веса хлоропрена и больше. Катализатор затем может быть регенерирован.

Полимеризация хлоропрена

(Работа проведена Э. З. Маргулес и Р. М. Сорокиной)

Несмотря на то, что процесс полимеризации хлоропрена описан в литературе,[1] он настолько сложен и механизм его настолько мало выяснен, что нам пришлось заняться весьма детальным изучением его, в виду того, что вопрос качества каучука главным образом зависит от условий его полимеризации.

[1] Journ. Am. Chem. Soc., 1931, vol. 53, стр. 4203 и дальше; W. Carothers, Ira-Williams, A. M. Collins, и I. Kirby.

Полимеризация чрезвычайно осложняется образованием многообразных полимеров: так, Карозерсом (см. цитир. место) установлено пять отдельных модификаций, которые резко отличаются между собой по своим физическим свойствам (по растворимости, консистенции) и качеству каучука, который они дают. Эти полимеры следующие: α-полимер, μ-полимер, балатоподобный полимер, ω-полимер и жидкие димеры.

Все эти полимеры не индивидуальны, и несомненно, что технический полимер является сложной смесью отдельных модификаций, находящихся в различных соотношениях.

Соотношения этих отдельных компонентов обусловливают определенный способ технической обработки, а также свойство полученного каучука.

Особый технический интерес имеют два вида полимеров α-полимер и μ-полимер. α-полимер является мягким пластичным продуктом, превращающимся при вулканизации, которая совершается путем нагрева, в эластичный прочный каучук. В силу этих своих свойств он находит применение в качестве синтетического каучука. α-полимер отличается значительной изменчивостью. При хранении он самопроизвольно полимеризуется дальше, переходя в μ-полимер, представляющий уже вулканизованный каучук, менее пригодный для дальнейшей переработки.

Этот переход из α-модификации в μ- начинается на определенной стадии полимеризации, причем это превращение идет гораздо скорее, чем образование α-полимера. В силу этих обстоятельств было очевидно, что нельзя вести полимеризацию до конца, и необходимо ее прервать на определенной стадии соответствующей α-полимеру.

На основании многочисленных опытов удалось установить, что оптимальным пределом является процент полимеризации до 30—35%. В данном состоянии необходимо полимеризацию прекратить, задав стабилизатор (около 2% неозона) и отогнать незаполимеризованный хлоропрен, лучше всего под вакуумом при перемешивании в аппаратах типа Вернера и Пфлейдерера.

Самопроизвольная полимеризация идет довольно медленно и требует для доведения до нужного предела четырех суток при температуре в 20—25° С.

Повышение температуры до 30—35° С несколько ускоряет полимеризацию, продолжительность которой может быть доведена до 2—3 дней. Дальнейшее повышение температуры, хотя в значительной степени ускоряет процесс, вызывает ухудшение качеств каучука.

Так, каучук, полученный из хлоропрена, заполимеризованного при 45° и выше, имеет прочность на разрыв 50—60 кг на см², вместо 250—300 кг/см² для продукта, заполимеризованного при температуре в 25—30° С. Все испытания каучука проводились в Ленинградском филиале НИИРП, где под руководством главного инженера Е. Д. Колесова прорабатывается вопрос переработки и освоения «совпрена».

Таким образом, форсировать полимеризацию за счет повышения температуры является нерациональным, так как качество полимера непропорционально ухудшается.

Мы остановились на оптимальном пределе температуры в 30—35° С, продолжительность полимеризации на 20—25% при этом около трех суток.

Значительно способствует сокращению продолжительности полимеризации добавка воды или самой по себе или разбавленных водных растворов щелочи и аммиака. Этот вариант полимеризации в водных растворах или водно-щелочных или аммиачных растворах нами разработан всесторонне. Нужно сказать, что, несмотря на значительное ускорение, вызываемое добавкой влаги, мы воздерживаемся от применения этого способа в крупном масштабе, так как процесс в целом ряде случаев трудно поддается контролированию, и часто имеет место на определенной стадии полимеризации бурная, трудно управляемая реакция, сопровождающаяся значительным тепловым эффектом и переходом полимера в состояние μ.

Попытки ускорения полимеризации за счет добавки катализатора, в роде перекисных соединений (перекись бензоила в разных концентрациях и др.) не достигает цели. Вообще нужно сказать, что качество каучука тем выше, чем медленнее идет полимеризация.

Полимер высшего качества, с прочностью на разрыв 300—35 0 кг/см при относительном удлинении при разрыве 850—1000%, получается при полимеризации в атмосфере азота при температуре в 20—25°, причем продолжительность полимеризации около 5—6 дней.

Положительный эффект на скорость полимеризации оказывает освещение, причем действующим началом является фиолетовая часть спектра. Такой свет в основном получается, если применять для освещения ртутную дугу в стекле и проводить полимеризацию в стеклянной аппаратуре. Скорость полимеризации при этом сильно возрастает, и продолжительность полимеризации на 30% при температуре в 30—35° С составляет при этих условиях 36—48 час. вместо 3—5 дней при комнатной температуре на рассеянном свету.

Можно заменить ртутную дугу электрической лампой накаливания на 500—1000 wt.

По нашему заданию, в Гос. Оптическом институте научными сотрудниками Филипповым и Толмачевым проведено исследование по выяснению вопросов, связанных с изучением влияния света на полимеризацию.

На основании проведенных опытов были сделаны следующие выводы:

1. Поглощение света у хлоропрена начинается в видимой части спектра, причем это поглощение довольно слабое. Поглощение постепенно растет в сторону коротких волн, причем весь свет от 3000—Å до 2250—Å целиком поглощается слоем в 1 см; при толщине слоя в 8 см наблюдается тот же ход поглощения.

Полное поглощение начинается уже с 3350 Å.

2. Пары хлоропрена слоем в 1 см полностью поглощают свет с длиной волны в 2570—2580 Å.

3. Заполимеризовавшийся до 45% хлоропрен дает заметное усиление поглощения в синей части спектра. Полное поглощение для слоя в 1 см начинается с 3750 Å.

4. Выбор источников света определяется данными по поглощению и действию света. Весьма подходящим источником света для ускорения полимеризации хлоропрена является железная дуга постоянного тока, дающая мощное излучение по всей ультрафиолетовой и короткой видимой области.

Вместо железной дуги можно также рекомендовать дугу между угольными электродами, содержащими до 50% Fe_2O_3, а также угольные дуги с примесями редких земель и тория. Применение кварцевой ртутной дуги является нежелательным, в виду излучения ею длины волн короче 2000 Å, которые способствуют образованию ω-полимера.

Из ртутных дуг наиболее подходящей является дуга в увиолевом стекле, пропускающем свет до 3000 Å.

Наконец, можно пользоваться и обыкновенными лампами накаливания. Но в виду сравнительно слабого действия видимой части при употреблении ламп накаливания требуется значительная мощность последней.

Весьма существенным вопросом является вопрос о стабилизации каучука.

Процесс полимеризации, при отсутствии стабилизатора, не ограничивается стадией α-полимера, и идет дальше с образованием продукта дальнейшей полимеризации и окисления, причем эти процессы сопровождаются потемнением каучука и его частичным разложением с выделением HCl.

Стабилизация предотвращает эти вредные процессы.

Старения каучука в присутствии стабилизатора не наблюдается, однако, от затвердевания стабилизатор не предохраняет.

Это затвердевание только поверхностное и после вальцевания при некотором нагреве исчезает, каучук приобретает прежнюю эластичность и мягкость.

Это затвердевание является большим злом, но в настоящее время путем изменения условий полимеризации это явление удалось устранить. В Ленинградском филиале НИИРП, где в течение двух лет проводились и проводятся все работы по освоению хлоропренового каучука и все испытания, имеется ряд лабораторных и опытно-заводских образцов, которые сохранились мягкими в течение года и больше не обнаруживали никаких признаков затвердевания.

Сущность введенного нами изменения заключается в том, что мы проводим полимеризацию в отсутствии кислорода воздуха, в атмосфере азота или углекислоты.

Явления старения или затвердевания каучука мы поставили в связь с многообразием полимерных форм.

Как известно, наряду с α- и μ-полимерами еще описан[1] полимер гранулярный ω-полимер, ни в чем нерастворимый и балатоподобный, отличающийся тем, что при комнатной температуре он твердый, а при нагревании он делается мягким и липким. В обыкновенном образце полимера мы редко имеем дело с индивидуальными полимерами, и всегда со смесью, с преобладанием того или другого типа. Так как отдельные виды полимера могут катализировать свое образование, то не исключена в такой смеси возможность взаимного превращения, причем, вследствие необратимости процесса, есть основание предполагать, что обладающий сравнительно более простой структурой α-полимер будет необратимо превращаться в более сложную и более высокомолекулярную частицу, как μ или балатоподобные полимеры.

Таким образом, вследствие каталитического действия самих полимеров, было очень важно исключить их с первых же моментов полимеризации. На основании ряда опытов было выяснено, что хлоропреновый каучук очень чувствителен к действию кислорода воздуха. Так, при хранении на воздухе каучук, стабилизованный неозоном, пластичный вначале, переходит постепенно в балатоподобный. Это присуще образцам, которые получены на металлической поверхности. Этот переход мы склонны приписывать действию кислорода воздуха. Действительно, в большинстве случаев мы наблюдали, что каучук твердеет с поверхности, переходя в балатоформу. Чем меньше образец каучука, чем больше поверхность, тем глубже проникает затвердевание. Мы предполагаем, что затвердевание вызвано образованием балатоподобных полимеров и дальнейшим превращением всего каучука под влиянием O_2.

С этой целью был проведен ряд сравнительных опытов полимеризации хлоропрена в атмосфере воздуха и разных инертных газов, как N_2 и CO_2.

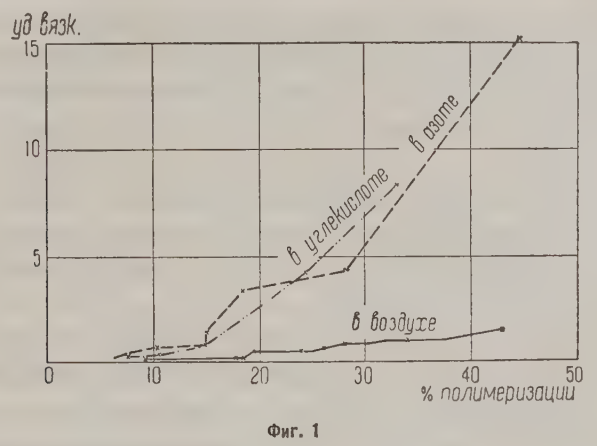
Нужно сказать, что полимеризация в атмосфере инертного газа идет значительно медленнее и характер полимеров совершенно иной. Уже одно поверхностное наблюдение показало, что продукт, полученный полимеризацией в атмосфере инертного газа или даже при очень незначительном доступе воздуха при условии полной герметичности аппаратуры, гораздо более вязкий, чем соответствующие продукты с тем же процентным содержанием полимера, полученные при большом количестве воздуха.

Это побудило нас заняться более детальным изучением отдельных физических констант (коэффициент рефракций, относительной и удельной вязкости и удельных весов), 5% растворов полимеризованного продукта на определенных стадиях полимеризации и зависимости от влияния газовой среды.

[1] См. примечание на стр. 14.

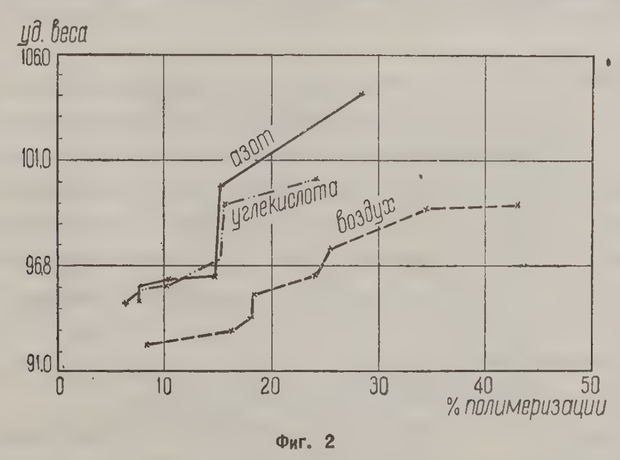
Кривые изменения этих свойств были изучены для трех образцов: в атмосфере азота, углекислоты и воздуха (фиг. 1 и 2).[1]

При рассмотрении этих кривых бросается в глаза следующее: кривая нарастания удельной вязкости при полимеризации в среде воздуха идет весьма полого



Фиг. 1

и при проценте полимеризации 44%, т. е. для концентрации полимера в растворе в 2.2% составляет 1.7. Для образца, заполимеризованного в атмосфере N_2 при той же концентрации полимера, удельная вязкость выражается в 17, пре-



Фиг. 2

восходя таким образом величину, полученную для воздуха при той же процентной концентрации полимера, в 10 раз. Очевидно, характер полимера в инертном газе принципиально отличается от такового в воздухе.

[1] Метод полимеризации с предотвращением образования балатоподобных полимеров, путем проведения в среде инертных газов, заявлен в Комитете по делам изобретений СССР тт. А. Л. Клебанским, И. М. Долгопольским, Э. З. Маргулес и Р. М. Сорокиной (заяв. свид. за № 134772/10453 от 29 IX 1933 г., авторск. свид. от 24 XII 1933 г.).

В углекислоте картина аналогична таковой для азота.

Эта разница сказывается не только для удельной вязкости, но и для удельных весов. Удельный вес полимеризованного хлоропрена при одинаковом содержании полимера больше всего для продукта, заполимеризованного в азоте, и меньше всего в воздухе. Интересно отметить, что образцы, которые не подвергались затвердеванию, были те, которые были заполимеризованы в атмосфере азота. Весьма трудным моментом в процессе полимеризации является необходимость его проведения только частично (на 25—30%), с отгонкой незаполимеризованного хлоропрена.

Нам удалось провести полимеризацию нацело, с получением полимера без промежуточной отгонки и выделения продукта полимеризации.

Это было достигнуто путем полимеризации в растворителях. Мы исходили при этом из следующих соображений.

α-полимер является, по нашим представлениям, нитевидным линейным полимером. Его превращение в μ-полимер состоит в соединении отдельных линейных цепей в кристаллическую решетку. Скорость этого соединения отдельных линейных цепей между собой, очевидно, является, функцией концентрации. Можно полагать, что при низких концентрациях незаполимеризованный хлоропрен играет роль растворителя, который образует сольватную оболочку вокруг полимерных цепей, тем самым предохраняя их от образования пространственных структур, которые возникают при взаимном действии отдельных цепей между собой.

В обычных условиях полимеризации роль такого разбавителя играет сам хлоропрен. Но так как молекулы сольватной оболочки при наличии хлоропрена способны и сами активироваться, то естественно, что при известной концентрации полимера, они начнут связываться между собой, способствуя образованию сеток. Заменяя же хлоропрен инертным разбавителем, удается довести полимеризацию до конца на 100%, причем продукт представляет собой чистый α-полимер, т. е. состоит из отдельных линейных цепей, не связанных между собой. Но очевидно, нет необходимости разбавлять с самого начала, так как на первых стадиях при концентрации полимера до 20% нет опасения образования α-полимера, так как роль растворителя играет сам хлоропрен.

Таким образом мы сокращаем продолжительность полимеризации на первой стадии до трех дней при комнатной температуре 20—25° С и до 30—36 ч. при применении освещения и температуре 30—35° С.

Начиная с концентрации полимера в 20—25%, начинают постепенную добавку растворителя так, чтобы держать концентрацию на этом уровне.

Для увеличения скорости и полимеризации на этой стадии мы увеличиваем температуру реакции до 60° С, причем такое повышение не оказывает влияния на качество каучука.

Этим путем достигается сокращение продолжительности полимеризации до 5—8 дней, причем последняя идет нацело, с образованием исключительно α-полимера.[1] Последний может быть выделен или отгонкой в вакууме растворителя или высаживанием спиртом.

Это упрощает весь процесс полимеризации. Полученный продукт весьма мягкий, пластичный и не обнаруживает никаких тенденций к затвердеванию.

Процесс полимеризации в этих условиях, видимо, менее чувствителен к различным каталитическим воздействиям, и поэтому вопрос о подборе материала аппаратуры для этого варианта полимеризации значительно проще.[2]

Нужно сказать, что вопрос материала аппаратуры представляет ряд затруднений в виду чувствительности процесса к каталитическим влияниям.

На основании большой серии опытов с различными металлами было установлено, что почти все металлы за исключением никеля, серебра, золота и платины оказывают вредное влияние на качество каучука.

Все они вызывают образование ω или балатоподобного полимера. Это действие металлов, видимо, вызвано образованием за счет HCl газа, выделяющегося в незначительных количествах во время полимеризации закисных соединений металлов. Действительно, добавка хлоридов металлов к хлоропрену вызывает образование ω-полимера. Этим объясняется, что благородные металлы не оказывают влияния. Качество полимеров, полученных в присутствии металлов, очень низкое.

Каучук, заполимеризованный в присутствии металлов, в большинстве случаев обнаруживает склонность к старению.

Вопрос о пригодности никеля требует дальнейшей проверки.

Наиболее пригодными материалами для полимеризации хлоропрена в каучук является аппаратура, покрытая кислотоупорной эмалью или баккелитом в стадии — С.

Весьма пригодными оказались некоторые сорта цемента, которые в виду их пористости могут быть пропитаны баккелитовым лаком.

Механизм полимеризации хлоропрена и строение

(Работа проведена В. Г. Васильевой и др.)

Наряду с изучением технологии полимеризации хлоропрена, проведена значительная работа по изучению механизма полимеризации хлоропрена, условий образования отдельных полимеров и их строения.

[1] Метод полимеризации в растворителях, с образованием при 100% полимеризации только α-полимера, заявлен в Комитете по делам изобретений СССР сотрудниками А. Л. Клебанским, Э. З. Маргулес, Р. М. Сорокиной и И. М. Долгопольским (заявочное свид. от 5 IX 1934 г.).

[2] Работы по полимеризации были проведены нами в январе 1934 г.; в июле того же года был опубликован аналогичный американский патент.

Свойство высокополимерных соединений и их различия и особенности обусловливаются по данным Штаудингера следующими факторами:

1) основным звеном — (Grund Molekül) и тем, как эти звенья между собой соединены;

2) длиной цепи или величиной макромолекулы;

3) способом соединения отдельных цепей, с образованием пространственных структур;

4) теми аггрегатами, которые образуют отдельные макромолекулы, ассоциируясь между собой за счет побочных валентностей. Чтобы проследить роль и влияние каждого из этих факторов на свойства полимера, были применены следующие методы исследований:

1. Для изучения основного звена и взаиморасположения отдельных звеньев был применен метод озонирования, причем эта методика была применена к изучению строения отдельных полимеров α, ω и μ и были применены различные методы для расщепления озонидов.

Возможны 4 схемы соединения звеньев между собой.

(1) $$-CH_2-CCl=CH-CH_2\,\vert\,-CH_2-CCl=CH-CH_2\,\vert\,-CH_2= \\ =CCl-CH_2-CH_2-$$

(2) $$-CH_2-CCl=CH-CH_2\,\vert\,-CH_2-CH=CCl-CH_2\,\vert\,-CH_2- \\ -CCl=CH-CH_2-$$

(3) $$-CH_2-CH=CCl-CH_2\,\vert\,-CH_2-CH=CCl-CH_2\,\vert\,-CH_2- \\ -CH=CCl-CH_2-$$

(4) $$-CH_2-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{\vert}{CCl}}-CH_2-\underset{\displaystyle CCl=CH_2}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{\vert}{CCl}}-CH_2-\underset{\displaystyle CCl=CH_2}{\underset{\vert}{CH}}-$$

В первом случае следует ожидать образования полуальдегида янтарной кислоты.

Во второй схеме должны образоваться янтарный диалдегид и янтарная кислота.

Третья схема тождественна с первой.

Особый интерес представляет собой четвертая схема, где отдельные звенья соединены между собой не по принципу Тиле в положении 1—4, а в положении 1—2.

Мы склонны были думать, что ω-полимер, резко отличающийся от всех остальных типов полимеров, построен по этому принципу. Опыты озонирования этого не подтвердили. Удалось установить, что все полимеры озонируются, причем основным продуктом расщепления озонидов, независимо от условий обра-

ботки, является янтарная кислота. Янтарного альдегида пока выделить не удалось, муравьиный альдегид и муравьиную кислоту удалось установить в незначительном количестве; это говорит в пользу того, что полимеры имеют правильную структуру:

$$-CH_2-CCl=CH-CH_2 | CH_2-CCl=CH-CH_2-$$

Таким образом основным звеном является группа $=CCl-CH_2-CH_2\cdot CH=$, при окислении которой получается янтарная кислота. Эта же кислота была получена и при окислении полимеров азотной кислотой.

При этом наряду с янтарной удалось установить наличие нитропроизводных.

Интересно отметить, что если окисление HNO_3 идет слишком далеко, то получается не янтарная кислота, а щавелевая наряду с нитропроизводными. Характерно, что Гарриесом при окислении естественного каучука HNO_3 также установлено образование щавелевой кислоты и нитропроизводных. Есть основание думать на основании контрольных опытов с янтарной кислотой, что щавелевая образуется за счет распада янтарной при окислении хлоропрена действием HNO_3.

Для изучения вопроса о величине молекулы хлоропренового полимера взята за основу методика Штаудингера, которая заключается в том, что полимеры фракционируются с помощью растворителей методом фракционного растворения или высаживания. Полученные таким образом более или менее однородные гомологические ряды характеризуются по удельной вязкости растворов. Последняя, по данным Штаудингера, является функцией величины молекулы.

Методика Штаудингера нами применяется для изучения изменения величины молекулы полимеров, в зависимости от условий полимеризации и от различных факторов.

В настоящее время ведутся работы по определению молекулярных весов методом изотермической дестилляции по Баргеру и Зигнеру и др.

Состав высших полимеров ацетилена

(Проработано И. М. Добромильской и У. А. Драницыной)

Как было уже указано при полимеризации ацетилена, наряду с м.в.а., получается около 25% высших полимеров, содержащих в основном около 80% д.в.а. и около 20% тетрамера. Наряду с ранее известными высшими полимерами ацетилена — дивинилацетиленом и тетрамером — удалось установить в продуктах полимеризации ацетилена значительные количества новых соединений: ацетиленилдивинила $CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CH$ и изомера тетрамера, который, по нашим предположениям, имеет строение ацетиленилгексатриена.

$$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH-C\equiv CH$$

Эти соединения говорят о возможности активирования в процессе полимеризации в значительной степени наряду с ацетиленом также и моновинилацетилена и ацетиленилдивинила.

Строение ацетиленилдивинила в значительной степени установлено, также изучены и его свойства. Это — жидкость с т. кип. 30—32° при 100 мм остат. давления ртутного столба; $d_{20}^{20} = 0.7821$; $N_D^{20} = 1.4900$. С Mg-иодметилом дает образование метана, что также говорит о наличии ацетиленового водорода, дает медные производные светложелтого и серебряные белого цвета. Было получено медное производное обработкой ацетиленилдивинила раствором Иллосвея. Выход медного производного соответствует почти теоретически вычисленному количеству. Это производное было высушено до постоянного веса в вакуум-эксикаторе. Анализ этого соединения на содержание меди дал следующие результаты: навеска 0.0989 г; получено CuO 0,0559 г, что соответствует содержанию 0.0447 г Cu, откуда процент меди в навеске 45.19%. Для C_6H_5Cu теоретически вычислено 45.23% Cu. Ацетиленилдивинил быстро желтеет на воздухе, необычайно легко окисляется и, как это удалось выяснить, в значительной степени ускоряет образование взрывчатых перекисных соединений, так как чистый дивинилацетилен более стоек к действию кислорода воздуха, и реакция его окисления идет медленнее, чем для ацетиленилдивинила. Присоединением HCl к ацетиленилдивинилу удалось получить соединение, которому мы приписываем по аналогии с м.в.а. структуру винилхлоропрена:

$$CH_2 = CCl - CH = CH - CH = CH_2,$$

жидкость с т. кип. 40—41° при 25 мм ост. давления, уд. в. $d_{20}^{20} = 0.9639$, коэффициент реакции $N_D^{20} = 1.519$, необычайно быстро полимеризующаяся на воздухе. Свойства ее полимеров изучаются.

Разрабатывается технически пригодный способ разделения ацетиленилдивинила и дивинилацетилена из технической смеси продуктов. Как было сказано, удалось установить среди высших полимеров ацетилена наличие также изомера тетрамера. Последний представляет жидкость с т. кип. 44° при 20 мм, 51° при 30 мм ост. давл. рт. ст. уд. в. $d_{20}^{20} = 0.857$, $N_D^{20} = 1.489$.

Полимеризация высших фракций ацетиленовых углеводородов (тример, тетрамер и др.)

(Работа проведена Левиной и Красинской)

Для использования высших полимеров ацетилена, они подвергаются дальнейшей полимеризации. Проведена большая работа по изучению условий полимеризации м.в.а., д.в.а., а.д.в., тетрамера ацетилена и их смесей в различных соотношениях, причем изучены условия полимеризации в зависимости от темпе-

ратуры, в различных растворителях и без растворителей. Исследованы скорости полимеризации в зависимости как от температуры, так и концентрации. Изучено влияние различных стабилизаторов и концентрации их как на скорость, так и на свойство полимеров, и на основании всей проделанной работы установлены оптимальные условия полимеризации отдельных полимеров, причем выведены кривые изменения коэффициентов рефракции, удельного веса и вязкости в зависимости от процента полимеризации и других факторов.

Удалось установить следующие зависимости:

1) из всех полимеров ацетилена быстрее всего полимеризуется а.д.в.; д.в.а., освобожденный от а.д.в. полимеризуется значительно медленнее, еще медленнее идет полимеризация тетрамера и наиболее замедленно идет полимеризация м.в.а.;

2) полимеризация всех компонентов сильно ускоряется в присутствии даже небольших примесей кислорода, но при этом есть опасность образования детонирующих перекисных соединений. При наличии стабилизатора в количестве от 0.1%, образование перекисных соединений предотвращается.

Была проведена большая исследовательская работа по изучению скорости окисления отдельных полимеров ацетилена как в атмосфере чистого кислорода, так и воздуха, в присутствии разнообразных стабилизаторов и совсем без стабилизаторов, варьировалась концентрация стабилизаторов, изучалось влияние растворителей, освещения, влаги и др. факторов.

Установлено, что в присутствии 0.1% стабилизатора поглощение кислорода не имеет места.

Окисление замедляется также присутствием растворителей. Взрывоопасными являются перекиси в твердом состоянии.

Растворимые перекиси являются не взрывоопасными. При нагревании с водой перекиси разлагаются с образованием алдегидов, кислот и других продуктов распада.

Наличие перекисей установлено реакциями с хлористым титаном, с закисными солями железа в присутствии роданистого аммония и другими способами.

Полимеры, полученные в атмосфере инертных газов, при условии, если исходный продукт не подвергался действию кислорода (т. е. если он перегонялся и сохранялся в атмосфере инертного газа), не взрывоопасны, если только полимерация доведена до конца!

На основании проведенного исследования свойств полимеризованных тримеров и тетрамеров ацетилена была разработана следующая методика их полимеризации, с целью превращения их в лаки или олифу: раствор их в ксилоле или в другом растворителе, концентрации в 25—50%, к которому добавлен стабилизатор — гидрохинон в количестве 0.3 до 1%, подвергается нагреву в атмосфере инертного газа в течение 50—60 часов, причем с целью получения растворимых полимеров, полимеризацию ведут на 60—70%, в противном

случае идет желатинизация, а затем и образование твердых нерастворимых ни в одном растворителе полимеров.

Незаполимеризованная смесь углеводородов (в основном тримеры) отгоняется в вакууме в смеси с ксилолом и идет на дальнейшую полимеризацию.

Полученный раствор полимеров и является лаком. Лаки были испытаны на их пригодность в лакокрасочной промышленности. Малярные испытания показали, что лак обладает большой прочностью, твердостью, хорошим блеском. Лак скоро высыхает в термостате за 15—30 мин. при 50° С, а на воздухе от 12 до 15 часов.

Лак устойчив к дымящейся соляной кислоте, азотной, 50% серной и к щелочам. Испытания производились в антикоррозийной лаборатории ГИПРОХИМ.

Продолжительность испытаний около 5 месяцев.

Гидрохлорирование и хлорирование тримеров ацетилена и их полимеров

В виду того, что полимеры ацетиленовых углеводородов, судя по структуре, а также и по данным анализа на основании иодных чисел, содержат значительную непредельность, за счет двойных и тройных связей, есть все основания думать, что эта непредельность является причиной быстрого высыхания полимеров, с образованием высших степеней полимеризации, вероятно, пространственной структуры. Это состояние, очевидно, наступает, когда полимер освобождается от растворителя, в растворенном же состоянии полимер, очевидно, имеет структуру линейных цепей. Не исключена возможность включения в цепи циклических соединений (циклобутана), как это установлено Карозерсом.[1] Эта дальнейшая полимеризация, очевидно, и является причиной некоторой хрупкости лаков, нанесенных на металл.

С целью изменения этих свойств полимера мы считали целесообразным уменьшение его непредельности.

Для этой цели нами был получен ряд производных тримеров ацетилена: продукты присоединения хлора и HCl различных степеней хлорирования и гидрохлорирования, причем эти реакции проведены как с исходными углеводородами, так и с их полимерами. Полученные галоидосодержащие полимеры дают значительно более эластичную пленку. С целью уменьшения непредельности исходных продуктов и их полимеров, нами проводится работа по их гидрированию —этерификации и эстерофикации путем присоединения по месту непредельности различных спиртов и органических кислот, а также гидратация с целью получения соответствующих кетонов.

[1] Carothers. Journ. Am. Chem. Soc., 1934, № 5.

Использование отходов при гидрохлорировании м.в.а.

Кроме указанных побочных продуктов, получающихся при полимеризации ацетилена, при синтезе хлоропрена также получается некоторое количество отходов, около 15% от веса полученного хлоропрена.

Эти отходы имеют следующий состав: 1) (дихлориды) дихлор-2-4-бутен-2, получающийся за счет присоединения второй молекулы HCl к хлоропрену $CH_2Cl — CH = CCl — CH_3$ в количестве 35% от общего количества отходов; 2) смеси димеров, получающихся в результате высокотемпературной полимеризации хлоропрена в присутствии стабилизатора и имеющих, видимо, структуру циклических терпенов; 3) неперегоняющаяся фракция низших полимеров хлоропренового каучука, получающихся за счет термической полимеризации хлоропрена и, вероятно, отличающихся от обычного хлоропренового полимера значительно меньшим молекулярным весом.

Третья фракция остается в остатке после отгонки в вакууме дихлоридов и димеров.

Последние две фракции (димеры и неотгоняющийся остаток), сами способны к пленкообразованию и прибавляются к лакам в качестве пластификаторов. Добавка их к лакам возможна в количестве 30% и больше на вес чистого полимера, причем в виду их пленкообразующихся свойств и значительной эластичности они не являются баластом, а способствуют также улучшению качества лака. Значительно труднее представляется использование дихлоридов.

Больше всего напрашивается мысль о превращении дихлоридов путем отщепления HCl в хлоропрен, однако при обработке спиртовой щелочью, для отщепления HCl выяснилось, что идет не отщепление HCl, а образование простого этилового эфира хлор-бутенола $CH_3 — CCl = CH — CH_2OC_2H_5$. Последний обладает следующими константами:

Т. кип. при 40 мм 62—64° С, при норм. давл. 143° С.

Уд. вес $d_{20}^{20} = 0.9729$

Коэффициент рефракции $N_D^{20} = 1.4382$

Молек. вес криоскопически в бензоле = 137.8

Вычислено для $C_6H_{11}ClO$ — 134.6

Элем. анализ	Найдено	Вычислено
Cl по Кариусу	26.07%	26.39%
С по Либиху	54.04	53.60
Н » »	8.01	8.17
О » разности	11.78	11.88

Нами проведен ряд испытаний по применению его в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности и для пластмасс для замены амилацетата. Результаты получались не достаточно удовлетворительные.

Нами было также проведено омыление указанного дихлорида в спирт хлор-2-бутен-2-ол-4: $CH_3 - CCl = CH - CH_2OH$.

Константы его следующие:

Уд. вес $d^{20}_{20} = 1.106$.

Коэффициент рефракции $N^{20}_{D} = 1.4652$

	Найдено	Вычислено
M_R	26.64	26.59

	Найдено	Вычислено
Т. кип. 92° С при 50 мм рт. столбца		
Молекулярный вес криоскопически в нитробензоле	116.5	106.5

Элем. анализ	Найдено	Вычислено
Cl по Кариусу	32.8	33.3%
C	45.33	45.07
H	6.47	6.57
O	15.4	15.06

Указанный спирт при обработке сероуглеродом в щелочной среде дает соответствующий ксантогенат. Образец ксантогената был испытан в Механобре, причем его флотирующие свойства оказались равноценными американскому этилксантогенату.

При нагревании с водной щелочью смеси дихлорида и хлорспирта, взятых в эквимолекурных соотношениях, идет образование простого дихлорбутенилового эфира: $CH_3 - CCl = CH - CH_2 - O - CH_2 - CH = CCl - CH_3$.

Константы его следующие:

Т. кип. 142 ° С при 50 мм.

Уд. вес $d^{20}_{20} = 1.1171$

$N^{20}_{D} = 1.4860$

	Найдено	Вычислено
M_R	50.11	49.16

	Найдено	Вычислено
Молекулярный вес криоскопически в бензоле	194.15	194.2

Элем. анализ	Найдено	Вычислено
Cl по Кариусу	36.26%	36.41%
C	50.26	49.25
H	6.266	6.2

Отходы при синтезе хлоропрена могут быть использованы и в другом направлении. Путем конденсации отдельных фракций остатков и всей смеси с полисульфидами щелочных металлов удалось получить ряд высокомолекулярных полимерных соединений — тиокаучуков, обладающих большим разнообразием свойств как в отношении растворимости, так и в других отношениях. Полученные тиокаучуки могут найти применение, в зависимости от степени полимеризации, как в качестве добавок к каучуку, так и к лакам в качестве мягчителей.[1]

Новые производные полимеров ацетилена

Моновинилацетилен, благодаря чрезвычайной реакционной способности, может найти чрезвычайно широкое применение для синтеза целого ряда новых производных бутадиенового ряда.

Благодаря способности, присущей углеводородам этого ряда и полимеризации с образованием каучукоподобных полимеров, намечается необычайно широкая возможность по синтезу ряда новых соединений и новых каучуков, в которых можно ожидать наличия самых разнообразных свойств. Таким образом, намечаются пути синтеза различных типов каучука для различных областей применения. Из осуществленных синтезов нужно отметить следующие:

1) Синтез α-β-дихлорбутадиена и его полимеризация.

2) Синтез этокси-2-бутадиена 1.3 и метокси 1-бутадиена 3-4.

3) Синтез стирола путем полимеризации м.в.а.

4) Синтез формопрена (-2 формо-окси-бутадиена 1.3) и ацетопрена (2-ацетоксибутадиена 1-3).

5) Гидрирование м.в.а. с целью получения бутадиена.

В виду ограниченности места мы только вкратце остановимся на них и дадим краткую характеристику полученных продуктов и их свойств, не вдаваясь в подробности.

Синтез α-β-дихлорбутадиена[2]

(Работа проведена А. С. Волькенштейн и А. П. Орловой)

Хлор при двойной связи сильно активирует молекулу органического соединения, в смысле увеличения способности к полимеризации. Так, пропилен полимеризуется при весьма значительных температурах и значительном давлении, хлористый винил же полимеризуется сравнительно легко. Скорость полимериза-

[1] Последнее время нам удалось провести отщепление HCl от ди-хлор-2-4-бутена-2, пропуская последний над активированным силикагелем или Глуховской глиной при температурах 250—275° C, а также под действием оснований при высоких температурах с образованием хлоропрена, в количестве около 25% и больше.

[2] Метод синтеза α-β-дихлорбутадиена-2-3, заявлен в Комитете по делам изобретений СССР на имя А. Л. Клебанского, Волькенштейн и др. (заявочное свид. от 22 XII 1933 г. за № 139238).

ции хлоропрена, по данным Карозерса, в 700 раз больше, чем для изопрена, а скорость самопроизвольной полимеризации дихлорбутадилена в 7000 раз больше изопрена.[1]

С целью выяснения влияния хлора на скорость полимеризации в соединениях с двойной и тройной связью был просинтезирован 1.2-дихлорбутадиен-1.3.

Путь осуществления этого синтеза следующий: из м.в.а. действием гипохлорита получается хлор-1-винил-2-ацетилен, присоединением HCl к последнему, действием сверхконцентрированной HCl кислоты (полученной досыщением HCl — 1.19 хлористым водородом при O° C) в присутствии катализатора CuCl — NH_4Cl удается получить дихлор 1.2-бутадиен-1.3.

Оба эти продукта были впервые просинтезированы в нашей лаборатории и здесь же установлены их свойства и строение. Оба указанных продукта получаются с сравнительно хорошими выходами, 60—70% от теории. Хлор-1-винил-2-ацетилен жидкость с т. кип. 55—57° при 760 мм давления; $d_7^7 = 1.021$; $N_D^7 = 1.4698$; M_R найдено 23.51, вычислено 22.97, содержание хлора, по Кариусу 41.33%, вычислено 41%.[2]

Указанное соединение в противовес данным Карозерса не взрывоопасно и перегоняется без вакуума при условии стабилизации гидрохиноном.

Сильная взрывчатость, установленная Карозерсом, вызвана наличием ацетилена в м.в.а., что, видимо, явилось причиной образования весьма взрывчатого дихлорацетилидена, или же за счет полимеров, которые являются взрывчатыми при отсутствии стабилизатора.

Наличие хлора при тройной связи сильнее ускоряет полимеризацию по сравнению с м.в.а.

Дихлор-1-2 бутадиен, 1.3 жидкость с т. кип. 60—65° при 40 мм остаточного давления.

$$d_{15}^{15} = 1.207$$

$$N_D^{15} = 1.5078$$

M_R найдено 30.47, вычислено 29.472, экзальтация 0.998.

Содержание хлора, по Кариусу, найдено 58.07%, вычислено 57.68%.

Полученный продукт полимеризуется значительно медленее хлоропрена (продолжительность полимеризации на 70% при температуре 50° C около 5 дней).

[1] Carothes, Journ. Am. Chem. Soc., 1933, № 5, стр. 2004, и Ind. Eng. Chem., 1934, № 1, стр. 30.

[2] Синтез хлор-1-винил-2-ацетилена опубликован в Journal Am. Chem. Soc., стр. 4669, 1933 г., см. ст. Карозерса и Якобсона. Нужно указать, что этот синтез был нами осуществлен задолго до появления указанных работ (см. отчет ГИПХ по лабор. орг. химии, сектор СК за 1933).

Очевидно, наличие галоида в α-положении замедляет полимеризацию. Продукт, заполимеризованный на 100%, растворим в хлороформе и бензоле, т. е. является α-полимером. Таким образом второй галоид в положении 1 замедляет полимеризацию α-полимера и его переход в μ-полимер.

Полимер дихлорбутадиена при вулканизации дает продукт, по свойствам напоминающий эбонит.

Таким образом, введение еще одного атома хлора сильно меняет свойства полимера.

Синтез этокси- и метокси-бутадиена

(Работа проведена И. А. Ротенбергом и М. А. Фаворской под руководством академика А. Е. Фаворского)

Наряду с галоидопроизводными бутадиена представляло интерес изучить также и ряд эфиров бутадиена, с целью синтеза новых видов каучука.

Моновинилацетилен, благодаря своей способности вступать в реакцию со спиртами и кислотами, представляет особенный интерес, в качестве исходного материала.

Реакция эта проводилась по методу акад. А. Е. Фаворского, нагреванием м.в.а. со спиртовой щелочью под давлением при температуре 150° С в течение 10—18 ч. При этом установлено, что этиловый и метиловый спирты реагируют по-разному.

С этиловым спиртом идет образование β-этоксибутадиен-1.3.

$$\begin{array}{l} CH_2=C-CH=CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; OCH_2-CH_3 \end{array}$$

С метиловым же спиртом получается, повидимому, метокси-2-бутадиен-3-4.

$$\begin{array}{l} CH_3-CH=C=CH_2 \\ \quad\quad\quad\;\; \backslash \\ \quad\quad\quad\;\; OCH_3 \end{array}$$

Образование этого соединения в указанных условиях реакции лучше всего объясняется по схеме, предложенной А. Е. Фаворским для объяснения механизма изомеризации ацетиленовых углеводородов. [1]

Первоначально идет присоединение элементов метилового спирта к моновинилацетилену, с образованием метокси-2-бутадиен 1-3, а затем происходит

[1] Journal für pr. Chemie (2), 1888, № 37, стр. 382, и 1891, № 44, стр. 208.

отщепление элементов метилового спирта и вторичное присоединение в положение 1—2, по следующим уравнениям:

$$CH_2 = CH - C \equiv CH + HO - CH_3 \rightarrow$$

$$CH_2 = CH - \underset{\diagdown OCH_3}{C} = CH_2 \rightarrow CH_2 = C = C = CH_2 +$$

$$+ CH_3\,OH \rightarrow CH_3 - \underset{\diagup OCH_3}{C} = C = CH_2$$

Эта формула хорошо подтверждается как продуктами окисления посредством $KMnO_4$, так и продуктами гидратации разбавленным раствором H_2SO_4.

Действительно, при окислении $KMnO_4$ в щелочном растворе, получается в качестве единственного продукта окисления — уксусная кислота, которая установлена по серебряным солям. При озонировании удается выделить только муравьиную кислоту, щавелевая кислота в продуктах озонирования не обнаружена. Также не обнаружена и метоксиуксусная кислота.

При гидратации разбавленной серной кислотой в присутствии катализатора — HgO — получается метил-винил-кетон.

Из возможных схем реакций предложенная выше лучше всего соответствует продуктам реакции.

Продукт присоединения метилового спирта и м.в.а. имеет следующие константы:

Т. кип. 97° С при норм. давл. в 760 мм

33° С при 27 м/м остаточн. давл.

Уд. вес $d_{20}^{20} = 0.8497$

Коэффициент рефракции $N_D^{20} = 1.437$

	Найдено	Вычислено
Отсюда M_R	25.98	25.94

Молекулярный вес	Найдено	Вычислено
криоскопически в бензоле	83.9	84

При присоединении этилового спирта к м.в.а. получается продукт, который является этокси-2-бутадиен-1-3.

Видимо, реакция присоединения останавливается на первой стадии вышеуказанной схемы, характер продуктов присоединения обусловливается скоростью отдельных стадий реакции. Возможно, для этокси производного вторая стадия идет более замедленно.

Этот продукт имеет следующие константы:

Т. кип. 113.4° С при норм. давл.

Уд. вес $d_4^{20} = 0.839$, $N_D^{20} = 1.43$

	Найдено	Вычислено
M_R	30.22	30.40

Молекулярный вес	Найдено	Вычислено
криоскопически в бензоле	97,3	98

	Вычислено	Получено
Этоксильное число по Zeissel	0.060	0.062

Элем. анализ	Найдено	Вычислено
C	73.89%	73.47%
H	10.33	10.2
O	15.88 (по разности)	16.33

Строение этого соединения установлено следующим образом.

Наличие сопряженной системы двойных связей — окислением $KMnO_4$ и озонированием, причем удалось установить образование щавелевой и муравьиной кислот. Положение этокси группы установлено гидрированием. Полученный продукт гидрирования установлен по своим константам, как этиловый эфир вторичного бутилового спирта следующего строения

$$CH_3 - \underset{\displaystyle \diagdown OCH_2H_3}{CH} - CH_2 - CH_3,$$

что подтверждает, что мы имеем β-этокси-бутадиен 1-3.

Константы продукта гидрирования следующие:

Т. кип. 79—80° С при 760 мм давл.

Уд. вес $d_{20}^{20} = 0,7363$

$N_D^{20} = 1.378$

По литерат. данным (С., 1932, т. II, стр. 354) для $CH_3 - \underset{\displaystyle \diagdown OC_2H_5}{CH} - CH_2 - CH_3$

Т. кип. 81.2° С

$d_{25}^{25} = 0.7377$

$N_D^{25} = 1.3755$

Точка же кипения этилового эфира первичного бутилового спирта 92.3°, $d_{25}^{25} = 0.7447$. $N_D^{25} = 1.3798$ (см. Journ. Am. Ch. Soc. т. 54, стр. 2088—2100).

Кроме того, при гидратации действием H_2SO_4 в присутствии ртутных солей удалось установить образование метил-винил-кетона, что также подтверждает положение этокси группы в положение β.

При нагревании моновинилацетилена в метиловом спирте в автоклаве при температуре 150° в течение 18 часов удалось получить довольно значительные выхода продукта, который перегонялся при температуре 39° С при 9 мм остаточного давления ртутного столба и имел следующие константы:

Мол. вес (криоскопически в бензоле 100; теоретически — 104 (для C_8H_8)

$$N_D^{20} = 1.528; \ d_{20}^{20} = 0.9139$$

M_R найдено 35.02; вычислено для стирола —34.972.

При исследовании продукт оказался стиролом; последний был установлен по своим константам, а также по дибромиду, который при перекристаллизации из 1 спирта дал точку плавления —72°.

Проба смешения с чистым дибромостиролом не дала понижения точки плавления.[1]

Интересно отметить, что Карозерсу[2] при нагревании м.в.а. с алкоголятами Na при температуре 100—105° С удалось получить как единственный продукт реакции не соответствующий диеновый эфир, а ацетиленовое соединение

1-алкоксибутин 2-3 $RO - CH_2 - C \equiv C - CH_3$

Синтез этокси- и метокси-производных бутадиена удалось осуществить также в присутствии катализатора HgO и BF_3, причем реакция проведена как с BF_3 в метиловом спирте или с его комплексом $(C_2H_5)_2O - BF_3$. Изучение строения продуктов синтеза продолжается.

Присоединение органических кислот в м.в.а. дивинил-формината-ацетата и др.[3]

(Работа проведена К. К. Чевычаловой)

Наряду с производными спиртов представляют интерес и сложные эфиры бутадиена, получаемые из м.в.а. и органических кислот.

[1] В июльском номере Journ. Am. Ch. Soc., № 6, 1934, стр. 2729 появилась работа Dykstra в которой описано образование стирола при полимеризации м.в.а. в кислой среде. Нужно отметить, что получение стирола из м.в.а. нами было проведено незадолго до опубликования этой работы, о чем одновременно было сделано сообщение Сектору СК Главхимпрома, однако в виду загруженности по пуску завода мы были лишены возможности своевременно опубликовывать. Синтез сделан по предложению и при участии А. Л. Клебанского.

[2] Journ. Am. Ch. Soc., vol. 56, 1934, стр. 1169.

[3] Метод синтеза формокси-2-бутадиена 1-3, ацетокси-2-бутадиена-1-3, а также других гомологов, и синтез мотокси- и этоксибутадиена в присутствии катализатора $HgO - BF_3$ или $HgSO_4$ или $HgO - (C_2H_5)_2O - BF_3$ и других заявлен в Комитете по делам изобретений СССР (заявочн. свид. от 20 IV 1933 г. за № 127—476/9570 на имя А. Л. Клебанского, Ю. В. Тренке и М. Рохлиной, авторское свид. от 10 V 1933 г. Вторая дополнительная заявка от 29 IX 1934 г.).

Эти эфиры получаются по общей схеме:

$$CH_2 = CH - C \equiv CH + R\,COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2 = CH - \underset{\displaystyle \diagdown OCOR}{C} = CH_2$$

Реакция проводится путем пропускания м.в.а. в соответствующую органическую кислоту в присутствии катализатора $HgSO_4$ при комнатной температуре. Эта же реакция была проведена с гораздо лучшими выходами в присутствии катализатора HgO и BF_3, взятыми в растворе метилового спирта, либо же в виде комплекса $(C_2H_5)_2 . O - BF_3$.

Особенно подробно изучен продукт присоединения муравьиной кислоты к м.в.а. или формопрен.

Константы его следующие:

Т. кип. 42° С при 40 мм остат. давления.

Уд. вес $d_{20}^{20} = 0.9867$

		Найдено	Вычислено
Коэффиц. рефр. $N_D^{20} = 1.4534$	M_R	24.62	25.023

Экзальтация = 0.4

Элем. анализ	Найдено	Вычислено (для $C_5H_6O_2$)
C	60.99 %	61.22 %
H	6.23	6.12
O	32.73	32.65

Молек. вес	Найдено	Вычислено
криоскоп. в бензоле	100	98

Конденсацией с малеиновым ангидридом получен кристаллический продукт с т. пл. 161—162° С, с семикарбазидом дает семикарбазон с т. пл. 199° С, плавится с разложением. Продукт конденсации отвечает по составу циклогексанондикарбоновой кислоте.

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ CO & | \qquad | & COOH \\ & | \qquad | & \\ CH_2 & | \qquad | & COOH \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & CH_2 & \end{array}$$

Элем. анализ (навеска 0.1276 г)	Получено	Вычислено (для $C_8H_{10}O_5$)
CO_2	0.2391 г	
H_2O	0.0632	
C	51.11 %	51.59 %
H	5.54	5.41
O	43.35	42.99

Кислотное число 598.8 мг

Вычислено для $C_8H_{10}O_5$ 600.1.

Гидратацией с водной H_2SO_4 в присутствии ртутных солей удалось получить метил-винил-кетон. Установлен по семикарбазону. Т. пл. 134° С. Формопрен очень напоминает по своим свойствам хлоропрен, также самопроизвольно полимеризуется при комнатной температуре в течение 10 дней, образуя каучукоподобный эластичный полимер.

Кроме этого, тем же методом, т. е. действием уксусной кислоты на м.в.а. в присутствии катализатора $HgO + [BF_3 - (C_2H_5)_2O]$ удалось получить соответствующий уксусный эфир бутадиена.

$$CH_2 = C - CH = CH_2$$
$$\diagdown OCO - CH_3$$

Константы его следующие:

Т. кип. 50—52° С при 25 мм остат. давления

$d^{20}_{20} = 0.9761$	M_R найдено	30.58
$N^{20}_{D} = 1.4480$	Вычислено	29.75
	Экзальтация	0.83

Молек. вес	Найдено	Вычислено
криоскоп. в бензоле	111.5	112

Элем. анализ	Найдено	Вычислено для ацетокси-бутадиена
C	64.22%	64.22%
H	7.45	7.19
O	28.31	28.57

Строение установлено конденсацией с малеиновым ангидридом. Продукт конденсации, перекристализованный из воды, имел т. пл. 169—171° С (продукт, видимо, не совсем чистый).

Кислотное число	374
Число омыления	502.6
Эфирное число	129

Вычислено для кислоты, полученной из продукта конденсации ацето-окси-2-бутадиена-1-3 с малеиновым ангидридом, после омыления ангидрида.

Кислотное число	350
Число омыления	526.4
Эфирное число	175

Таким образом, по полученным константам продукт конденсации представляет собой, видимо, ацетокситетрагидрофталевую кислоту, отчасти загрязненную продуктами омыления эфира, т. е. кетокислотой.

В пользу этого говорит также пониженное эфирное число.

При дополнительном омылении в присутствии HCl-кислоты получается соответствующая кетокислота — циклогексанондикарбоновая с т. пл. 161°. Состав ее установлен сжиганием (см. выше) и соответствует указанной кислоте. Действительно, ацетокси-бутадиен 1-3 при конденсации с малеиновым ангидридом образует продукт следующего строения:

```
                 CH2
                /   \
COO — CH           CH — CO
 |     ||           |       \
 |     ||           |        O + H2O →
 |     ||           |       /
CH3    CH          CH — CO
          \       /
             CH2

                       CH2
                      /   \
→ CH3COO — CH           CH — COOH
           ||            |            + H2O →
           CH           CH — COOH
              \        /
                 CH

           CH2
          /   \
→ COH        CH — COOH
   ||         |
   CH        CH — COOH
      \     /
        CH2
```

Это соединение неустойчиво и изомеризуется в кетон

```
        CH2
       /   \
OC           CH — COOH
 |            |
CH2          CH — COOH
    \       /
       CH2
```

Гидрирование м.в.а.

(Работа проведена Л. Г. Цюрихом и Нанкиной)

Из моновинилацетилена путем его гидрирования был получен бутадиен с выходом 25—30% на взятый моновинилацетилен. Гидрирование проводилось в уксусноэтиловом эфире с коллоидным палладием на крахмале. Бутадиен получен из м.в.а. при гидрировании его в присутствии Ni-катализатора.

*

Мы перечислили и дали краткий очерк только для основных работ, проведенных в секторе СК Органической лаборатории ГИПХ. Подробное изложение экспериментального материала будет дано в подготовляемом к изданию специальном сборнике.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность директору Института Р. М. Куску за его активное содействие в постановке проблемы получения СК из ацетилена и постоянную личную поддержку и внимание, которые он оказывал нашей работе.

Также считаем своим долгом выразить благодарность акад. А. Е. Фаворскому и Ю. С. Залкинду за ряд ценных советов и указаний при проведении этой работы.

A. L. KLEBANSKIJ, L. G. ZÜRICH, I. M. DOLGOPOLSKIJ u.a. SYNTHETISCHER KAUTSCHUK CHLOROPREN («SOVPREN»)[1]

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wird berichtet über den kontinuierlichen Polymerisationsprozess des Acetylens bei niedriger Temperatur in einer schwachsauren wässrigen Lösung des Katalysators CuCl. NH_4Cl unter der Bildung folgender Reactionsprodukte: Monovinylacetylen als Hauptprodukt bei einer Ausbeute von 75—80% bezüglich des in die Reaktion getretenen Acetylens, und 25—30% von Trimeren u. höheren Polymeren des Acetylens als Nebenprodukte. Hierbei beträgt die Konversion des Acetylens bei einmaligen Durchströmen des Gases ca. 40%.

Die Ausbeute in Bezug auf Acetylen beträgt fast 100%.

2. Es werden Daten über den optimalen Bestand des Katalysators zusammengestellt u. die Hauptfaktoren angeführt, die auf den Polymerisationsprozess des Acetylens mit Bildung von Monovinylacetylen als Hauptprodukt wirken.

3. Es wird über die Frage des Mechanismus der Polymerisation des Acetylens berichtet.

4. Es wird eine Methode der Trennung und des Auffangens der Reaktionsprodukte angeführt. Letzteres geschieht durch Absorption in Lösungsmitteln.

5. Es wird die unterbrochene Methode der Chloroprensynthese ohne Druck beschrieben.

6. Die Methode der kontinuierlichen Darstellung des Chloroprens aus reinem Monovinylacetylen und aus seinem Gemische mit Acetylen wird beschrieben.

7. Es sind die Bedingungen der Polymerisation des Chloroprens zum α-Polymeren beschrieben worden mit besonderer Berücksichtigung der Bedingugen die das Auftreten alternder und hartwerdender Polymere verhindern. Letztere werden von den Verfassern als Balataartig betrachtet.

8. Es ist der Polymerisationsprozess in Lösungsmitteln beschrieben, bei welchen ausschliesslich das α-Polymere entsteht.

[1] Vorgetragen der Sitzung der Akademie der Wissenschaften der USSR am 17. Dezember 1934.

9. Es sind die Polymeren des Chloroprens durch Osonierung und Oxydation mit Salpetersäure erforscht worden. Die erste Methode ist mit α μ u. ω-Polymeren durchgeführt worden. Als hauptsächliches Reaktionsprodukt enstand die Bernsteinsäure mit fast quantitativer Ausbeuft in Bezug auf das osonierte Polymere.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht ausser Bernsteinsäure auch Oxalsäure. Letztere entsteht wie es bewiesen ist, durch sekundäre Oxydation der Bernsteinsäure.

10. Es ist die Zusammensetzung der Trimere des Acetylens beschrieben worden und darunter eines bisher unbekannten: Acetenyl-Divinyl, $CH_2=CH-CH=CH-$ $-C\equiv CH$, welches das Divinylacetylen begleitet. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Trimere sind angegeben worden.

11. Es ist eine kurze Beschreibung der Polymerisation der Trimeren und höheren Polymeren des Acetylens gegeben worden zur Darstellung synthetischer Lacke und Firnisse.

12. Es sind Daten der Wirkung alkalischen Alkohols auf Dichlor 2-4-Buten-2 angegeben worden. Als Reaktionsprodukt entsheht Aethyl-Aether des Chlor-2, Buten-2.

Gleichfalls sind die Methoden folgender Synthesen angeführt:

a) des Chlorbutenols durch Einwirkung von wässrigen Basen der alkalischen un erdalkalischen Metalle und Lösungen ihrer Karbonate.

b) Die Methode der Synthese des Dichlorbutenyläthers aus Chlorbutenol und Dichlor-2-4 buten-2. Ausserdem ist das Xantogenat des Chlorbuten 2-ol-4 synthesiert worden.

13. Eine Reihe neuer Synthesen aus Monovinylacetylen ist beschrieben worden.

a. Die Synthese des α-β-Dichlorbutadiens. Ausser der Methode dieser Synthese ist die Struktur des Produktes und der Prozess seiner Polymerisation angeführt.

b. Die Anlagerung organischer Säuren der aliphatischen Reihe an Monovinylacetylen in Anwesenheit der Katalysatoren aus $HgSO_4$ u. $HgO + BF_3$, unter der Bildung der Estere des 2-Oxy-Butadien 1-3.

Ausserdem ist die Methode der Synthese und die Struktur der Ameisen u. Essig Ester des 2-Oxy-Butadien 1-3 angeführt worden. Die Kondensationsprodukte mit Maleinanhydrid und ihre Hydratationsprodukte sind dargestellt.

14. Es ist die Reaktion der Verbindung des Aethyl u. Methylalkohols mit Monovinylacetylen in Anwesenheit alkalischen Alkohols beschrieben. Dabei entsteht Methoxy-1-Butadien-3-4 und Aethoxy-2-Butadien 1-3.

15. Die Anlagerung von Methylalkohol an das Monovinylacetylen in Gegenwart der Katalysatoren HgO und BF_3 $(C_2H_5)_2O$ ist beschrieben.

16. Es ist von der Entshehung des Styrols bei der Polymerisation von Monovinylacetylen berichtet.

17. Es ist kurz die Hydrierung von Monovinylacetylen in Butadien beschrieben

---

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1935
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

АРОМАТИЗАЦИЯ КАТАЛИЗОМ ОТДЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ СУРАХАНСКОГО БЕНЗИНА

Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО и Н. И. ШУЙКИНА

Сураханская нефть, как известно, весьма богата нафтеновыми углеводородами, среди которых особый интерес представляют соединения с шестичленным циклом. При каталитическом дегидрировании таких углеводородов, в результате гладко протекающего отщепления шести атомов водорода, образуются ароматические углеводороды, многие из которых служат основным сырьем в различных отраслях химической промышленности.

С целью выяснения возможности получения бензола, толуола и ксилолов из нефти методом каталитической дегидрогенизации, мы исследовали сураханский бензин 1 сорта уд. веса 0.746 (при 20°), который обладал рефракцией n_D^{20} 1.4142 и содержал всего около 1% ароматических углеводородов; непредельных углеводородов в бензине не было, но присутствовали следы сернистых соединений.

В результате трехкратной фракционированной перегонки 457 г взятого нами для работы бензина с дефлегматором Vigreux на 20 секций были получены следующие данные:

Таблица 1

№ фракций	Темп. кип. по С	Количество в г	% от взятого бензина	Уд. вес при 20°	n_D^{20}
1	25—75	65.2	14.3	0.694	1.3950
2	75—105	264.5	57.9	0.751	1.4140
3	105—125	83.0	18.2	0.757	1.4198
4	125—142	25.7	5.6	0.771	1.4281
Остаток	выше 142	7.8	1.7	—	1.4406

Мы исследовали наиболее интересные как в качественном, так и в количественном отношении фракции, кипящие 75—105° и 105—125°. В первой из них, составляющей почти 58% по весу от исходного бензина из интересовавших нас гексаметиленовых углеводородов, сконцентрированы циклогексан и метилциклогексан, переходящие в результате каталитической дегидрогенизации в бензол и толуол.

Фракция 105—125° содержит, наряду с другими углеводородами, все изомерные диметилциклогексаны, дающие при полном дегидрировании смесь изомерных ксилолов.

Опыты каталитической дегидрогенизации взятых для исследования фракций сураханского бензина производились в медной трубке с внутренним диаметром 19 м/м, помещенной в обыкновенную электрическую печь Heraeus'а. В трубке находился катализатор — никель, отложенный на окиси алюминия[1] — восстановленный в токе водорода при 350°; длина слоя катализатора $L = 62.5$ см., объем рабочего пространства (объем трубки занятый катализатором) $Q = 177.1$ см^3. С переднего (верхнего) конца трубка была снабжена специальной бюреткой[2] для равномерной подачи бензина, а с заднего — охлаждаемым до 0° приемником. Все операции дегидрирования производились при 300°. Бензин каждой фракции, в количестве 50 г, пропускался через трубку с катализатором во всех опытах последовательно три раза со скоростью 1 см^3 в минуту — в слабом токе водорода. После каждого опыта определялась рефракция полученного катализата. В последних (№ 3) катализатах содержание образовавшихся ароматических углеводородов определялось сернокислотными методом: поглощение ароматики производилось взбалтыванием в течение 30 минут в цилиндре, градуированном на десятые доли кубического сантиметра, 10 см^3 исследуемого катализата с 5 см^3 серной кислоты, содержащей 7% SO_3; впродолжение первых 10 минут после начала взбалтывания цилиндр охлаждался холодной водой; после получасового отстаивания отмечался объем оставшегося непоглощенным бензина, отбирался специальной пипеткой нижний слой, к оставшемуся бензину прибавлялось еще 5 см^3 серной кислоты той же концентрации, и операция поглощения еще оставшейся в катализате ароматики повторялась. Изменение рефракции бензина при последовательном проведении его над катализатором и содержание ароматических углеводородов в конечных катализатах представлены в табл. 2.

Непредельных углеводородов в катализатах не оказалось. Потери бензина при каждой операции не превышали 5%. Следует иметь в виду, что правильно приготовленный и с необходимыми предосторожностями восстановленный никелевый катализатор, не содержащий на своей поверхности избытка никеля, почти не оказывает при 300° разрушающего действия на бензиновые углеводороды; потери в получаемых катализатах обусловливаются главным образом вынесением током водорода продуктов дегидрогенизации из недостаточно хорошо охлаждаемого приемника. В заводских условиях эти улетучивающиеся части будут поглощаться скрубберами.

Полученные результаты показывают, что уже при однократном проведении паров бензина над катализатором дегидрируется главная масса гидроароматиче-

[1] Приготовление его см. Зелинский и Комаревский. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 667 (1924).
[2] Баландин, Журн. физич. химии, **4**, 268 (1933).

Таблица 2

Фракции сурах. бензина, т. к. по С	Показатели лучепреломления при 20°				Содержание ароматики в III катализате в объемн. %
	исследуемой фракции	I катализата	II катализата	III катализата	
75—105°	1.4140	1.4447	1.4534	1.4544	52.6
105—125°	1,4198	1.4450	1.4536	1.4549	53.5

ских углеводородов. Так, если принять, что III катализат каждой из исследованных фракций представляет собой продукт полной дегидрогенизации бензина, то данные рефракции показывают, что в 1 катализате, полученном при каталитической ароматизации фракции 75—105°, дегидрировано 76% всех имеющихся в этой фракции гидроароматических углеводородов, а в 1 катализате фракции 105—125°—71.8%.[1] Повторное проведение бензина над катализатором доводит дегидрирование почти до конца.

Высокое содержание ароматических углеводородов в конечных катализатах (52.6 и 53.5%) несомненно позволит выделить основную массу их в достаточно чистом виде несложным фракционированием. Нами уже была испытана возможность отделения толуола от других углеводородов катализата, полученного при дегидрогенизации фракции 100—102° балаханского бензина[2] путем простого фракционирования с дефлегматором Vigreux в 20 секций: после трех разгонок на 5 фракций — из 161 г катализата, взятого для разгонки и содержавшего 54.5% ароматики, было получено 60.8 г (39.9%) толуольной фракции (т. к. 107—111°, n_D^{20} 1.4966) и 2.5 гр. (1.6%) остатка, представлявшего собою чистый толуол с n_D^{20} 1.4975. Ароматизированный катализат фракции, например, бензина 100—102°, содержащий 54.5% ароматики, может быть непосредственно взят в реакцию для получения нитропродуктов толуола.

Разделение бензола и толуола, содержащихся в катализате фракции 75—105°, также не составит больших трудностей и может быть осуществлено в одной операции при фракционировке с отделением их от жирных и пентаметиленовых углеводородов.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что фракционированное разделение бензола и толуола (т. к. 80.1° и 110.8°) значительно легче осуществимо, нежели — циклогексана и метилциклогексана (т. к. 80.8° и 100.3°).

При невозможности полного отделения ароматики от других углеводородов катализата фракционированной перегонкой, — фракции, содержащие еще некоторое количество ароматических углеводородов, представляется возможным

[1] Допущение нами линейной зависимости рефракции от процентного состава смеси приводит в данном случае лишь к весьма небольшим отклонениям от истинных значений.

[2] Нефт. хоз., **26**, № 3, стр. 43 (1934).

целесообразно утилизировать в качестве добавок к сильно детонирующим сортам бензина и тем самым получить из них моторное топливо, обладающее высокими качествами.

В настоящем исследовании мы пользовались никелевым катализатором, уже бывшим ранее длительное время в работе при дегидрировании других объектов (фракции 100—102° сураханского и балаханского бензинов). При продолжительной работе этот катализатор постепенно снижает свою активность. Желая устранить этот недостаток, присущий всем катализаторам подобного типа, мы в отдельных опытах нашли условия его регенерации («освежения»). Пропусканием чистого сухого воздуха через «утомившийся» никелевый катализатор, находящийся в катализационной трубке, при 250° впродолжение двух часов и последующим восстановлением при 350° окисленного таким образом катализатора, удается почти полностью регенерировать его активность и восстановить высокую эффективность в работе. С каждым отдельным катализатором можно производить такого рода регенерацию 5—6 раз; однако, при последовательных регенерациях, каждый раз активность катализатора несколько падает.

* * *

Более подробно мы исследовали четыре фракции сураханского бензина с постепенно расширяющимися интервалами температур кипения: I 118—120°, II 120—124°, III 124—130° и IV 130—140°.

В состав первых трех фракций входят из гексаметиленовых углеводородов преимущественно все изомерные диметилциклогексаны, дающие в результате каталитической дегидрогенизации соответствующие изомерные ксилолы. Фракция IV по своей температуре кипения является переходной от диметил к триметилциклогексанам.

Все четыре исследованных образца были тщательно отобраны при фракционировании сураханского бензина прямой гонки на специальной колонке длиной 4 м в Московском Научно-исследовательском автотракторном институте[1] и обладали следующими свойствами:

Таблица 3

Фракции т. к.	d_4^{20}	n_D^{20}	Содержание ароматики в объемн. %	Анилиновая точка
118—120°	0.7575	1.4208	ок. 1.0	53.2
120—124°	0.7623	1.4227	1.5	51.8
124—130°	0.7718	1.4278	3.5	49.8
130—140°	0.7743	1.4294	4.5	51.0

[1] П. С. Панютину за предоставленный нам бензин приносим большую благодарность.

Все фракции содержали следы сернистых соединений, а также следы непредельных. В таком виде, без предварительной очистки, бензин подвергался операции дегидрирования.

В наших работах по ароматизации дегидрогенизационным катализом бакинских бензинов был поставлен вопрос — не могут ли следы серы, содержащиеся в этих бензинах, оказывать отравляющее действие на платиновый и никелевый катализаторы. Направленное в эту сторону исследование показало, что незначительное содержание серы в бакинских бензинах не действует отрицательно на механизм дегидрогенизационного катализа гидроароматических углеводородов, входящих в состав бензина; дегидрогенизация протекает нормально, превращая их в соответствующие ароматические углеводороды и освобождая бензин от следов серы.

Дегидрирование бензина производилось в стеклянной трубке с внутренним диаметром 15 мм в присутствии платины, осажденной на активном угле (содержание Pt = 30%); длина слоя катализатора $L = 40$ см, объем трубки, занятый катализатором, $Q = 70.6$ см^3. Катализатор обладал высокой активностью: при предварительном проведении над ним гексаметилена при 300° со скоростью 1 см^3 в 5 минут получен почти чистый бензол с n_D^{20} 1.4938.

Опыты дегидрирования проводились в аппаратуре, уже описанной выше. Для исследования мы брали 40 г бензина каждой фракции, который пропускался через трубку с катализатором последовательно три раза при 300° со скоростью 1 см в 5 минут в слабом токе водорода.

Содержание ароматических углеводородов в полученных катализатах определялось как сернокислотным методом (объемные проценты), так и методом критических температур растворения в анилине (весовые проценты).

Полученные результаты представлены в табл. 4. Непредельных и сернистых соединений в катализатах не оказалось.

Таблица 4

Фракции	n_D^{20} катализатов			d_4^{20} последнего катализата	Анилиновая точка последн. катализата		Депрессия анилиновой точки	Содержание ароматики в последнем катализате (весовые %)[1]	Содержание ароматики в последнем катализате в объемных % по сернокислотному методу
	1-го	2-го	3-го		до удален. ароматики; макс. знач.	после удаления ароматики			
118—120°	1.4502	1.4528	1.4530	0.8024	11.2	61.4	50.2	54.2	51.5
120—124	1.4555	1.4561	1.4566	0.8039	10.2	60.7	50.5	55.6	52.0
124—130	1.4559	1.4575	1.4579	0.8101	13.2	61.8	48.6	55.4	51.0
130—140	1.4518	1.4526	1.4529	0.8037	20.8	62.2	41.4	47.2	43.5

[1] Коэффициенты для расчета ароматики из депрессий анилиновых точек взяты из работы Тиличеева в сборнике ГРОЗНИИ «Химический состав нефтей и нефтяных продуктов» под ред. Саханова. ГНТИ. М.-Л., 1931, стр. 77.

Из сопоставления рефракций катализатов с показателями лучепреломления исходных фракций бензина (табл. 3) следует, что и здесь, уже при однократном проведении бензина над платиновым катализатором, дегидрируется главная масса входящих в его состав гидроароматических углеводородов; при повторном пропускании — дегидрогенизация доходит почти до конца.

Содержание ароматики в конечных катализатах первых трех фракций превышает 50 объемных процентов. Следует отметить тот факт, что данные для содержания ароматических углеводородов в последних катализатах, полученные в результате определения принципиально различными методами, весьма хорошо согласуются между собою: при пересчете значений объемных процентов, полученных сернокислотным методом, в весовые — расхождение с последним составляет всего около одного процента. Пересчет объемных процентов в весовые производился по формуле:

$$X = y\,\frac{d_2}{d_1},$$

где y — количество ароматических углеводородов в объемных процентах,

d_1 — уд. вес катализата,

d_2 — уд. вес чистых ароматических углеводородов.

Необходимые данные для пересчета и сравнения результатов следующие:

Таблица 5

Катализаты фракций	d_4^{20} катализата (d_1)	Аромат. углеводород в катализате	d_4^{20} аромат. углеводорода (d_2)	Содержание ароматики в вес. %	
				найдено	вычислено из объемн. %
118—120	0.8024	*p*-ксилол	0.8654	54.2	55.5
120—124	0.8039	*m*-ксилол	0.865	55.6	55.9
124—130	0.8101	*o*-ксилол	0.879	55.4	55.3
130—140	0.8037	Гемелитол, Псевдокумол, Мезитилен	0.880	47.2	47.6

Во всех случаях сернокислотным методом получены несколько более высокие значения для содержания ароматики в катализатах.

Следствием появления большого количества ароматики в результате дегидрогенизации является значительное повышение удельного веса бензина после катализа, резкое снижение их анилиновых точек и расширение интервалов температур кипения фракций ароматизированного бензина, сужающихся, впрочем, после удаления ароматики:

Таблица 6

Катализаты фракций	Темп. кип. катализатов при 750 мм	
	до удаления ароматики	после удаления ароматики
118—120°	116 —139.5°	113 —117.5°
120—124	118 —140.0	117.5—124.5
124—130	121.5—140.5	122.5—131.5
130—140	128.5—145.0	130.0—139.0

Из значений анилиновых точек и уд. веса деароматизированных катализатов, пользуясь данными Тиличеева[1] определен состав фракций бензина, лишенного гидроароматических углеводородов:

Таблица 7

Катализаты фракций	Состав деароматизированных катализатов (в весовых процентах)		d_4^{20} деароматизированных катализатов
	цикланов (без гексаметиленовых)	парафинов	
118—120°	36.1	63.9	0.7331
120—124	37.9	62.1	0.7508
124—130	47.9	52.1	0.7619
130—140	46.1	53.9	0.7632

Сопоставление уд. весов исходных фракций бензина (табл. 3) с таковыми деароматизированных катализатов (табл. 7) показывает, что в результате удаления из бензина гидроароматических углеводородов получаются более легкие сорта бензина, совершенно не содержащие, притом же, следов серы и непредельных соединений.

При пересчете полученных в результате дегидрогенизации ароматических углеводородов на гексаметиленовые $\left(\text{коэффициент для нашего случая} = \frac{112}{106}\right)$, а цикланов (без шестичленных) — на первоначальную фракцию — получены данные, характеризующие химический состав исходных фракций исследованного бензина (табл. 8). При этом было принято во внимание содержание готовой ароматики в исходных фракциях (после соответствующего пересчета содержания ароматических углеводородов из объемных процентов — в весовые).

[1] «Химич. состав нефтей и нефтян. продуктов». Сборник Грозннии, под ред. Саханова, 1931, стр. 94.

Таблица 8

Фракции	Содержание углеводородов в весовых процентах			
	ароматики	нафтенов		парафинов
		гексаметиленовых	прочих цикланов	
118—120°	ок. 1.0	56.2	15.5	27.3
120—124	1.7	56.9	15.7	25.7
124—130	4.0	54.3	20.0	21.7
130—140	5.0	44.6	23.2	27.2

Пересчет цикланов (без шестичленных) на первоначальную фракцию производился по формуле:

$$x_1 = x\frac{110-(a+b)}{100},$$

где x_1 — содержание цикланов в весовых процентах на первоначальную фракцию,

x — содержание тех же цикланов в весовых процентах на фракцию, лишенную ароматики (табл. 7),

a — содержание готовой ароматики в первоначальной фракции,

b — содержание гидроароматических углеводородов в первоначальной фракции.

ВЫВОДЫ

1. Фракции сураханского бензина 1 сорта с темп. кип. 75—105° и 105—125° содержат весьма большое количество гидроароматических углеводородов, дающих в результате каталитической дегидрогенизации в присутствии никеля, отложенного на окиси алюминия, — катализаты, содержащие около 53 объемных процентов ароматики.

2. Главная масса гидроароматических углеводородов (более 70%) дегидрируется уже при однократном проведении паров бензина над катализатором при 300° в слабом токе водорода.

3. Найдены условия простой, быстрой и эффективной регенерации «утомившегося» никелевого катализатора.

4. Исследованы химическая природа и состав фракций сураханского бензина с температурами кипения 118—120°, 120—124°, 124—130° и 130—140° с помощью метода каталитической дегидрогенизации. В трех первых фракциях содержание гидроароматических углеводородов превышает 54 весовых процента.

5. Уже при двукратном проведении бензина этих фракций при 300° над платиной, осажденной на активном угле, в слабом токе водорода происходит почти полное превращение гидроароматических углеводородов в ароматические (дегидрогенизация).

6. Никелевый и платиновый катализаторы в условиях дегидрогенизации полностью освобождают бензин от следов сернистых соединений.

7. Проведено сравнение двух принципиально различных методов определения ароматических углеводородов в их смеси с нафтенами и парафинами: сернокислотного метода (поглотитель ароматики $H_2SO_4 + 7\% \ SO_3$) и метода критических температур растворения в анилине. Расхождения в полученных обоими методами данных находятся в пределах ошибки определения.

Лаборатория Органической химии
Московского гос. университета.

N. ZELINSKY and N. SHUYKIN. THE AROMATISATION BY CATALYSIS OF SOME FRACTIONS OF BAKOU (SURAKHANY) GASOLINE

CONCLUSIONS

1. Fractions of 1st grade Surakhany gasoline, b. p. 75—105° and 105—125° contain a very large amount of hydroaromatic hydrocarbons and give after catalytic dehydrogenation in the presence of nickel, deposited on alumina, — catalysates containing about 53 per cent (by volume) of aromatics.

2. The main amount of hydroaromatic hydrocarbons (more then 70 per cent) undergoes dehydrogenation already after a single passage of the gasoline vapours over the catalyst at 300° in a feeble current of hydrogen.

3. Conditions of simple, speedy and effective regeneration of the «tired» nickel catalyst have been devised.

4. The chemical nature and the composition of the fractions of Surakhany gasoline with b. p. 118—120°; 120—124°; 124—130° and 130—140° have been investigated by means of the method of catalytic dehydrogenation. In the first three fractions the content of hydroaromatic hydrocarbons exceeds 54 per cent (by weight).

5. Already after two consecutive passages of these gasoline fractions over platinum, deposited on activated charcoal, at 300° in a feeble current of hydrogen, an almost complete transformation of hydroaromatic hydrocarbons into aromatic ones (dehydrogenation) takes place.

6. The nickel catalyst as well as the platinum one, under conditions of dehydrogenation, liberate the gasoline completely from traces of sulphur compounds.

7. The comparison of two essentially different methods for the determination of aromatic hydrocarbons in their mixture with naphtenic and paraffinic hydrocarbons has been carried out; it has been proved that the data obtained by means of the sulphuric acid method (absorbent for aromatics — $H_2SO_4 + 7$ p. c. SO_3) and the method of critical temperatures of solution in aniline (aniline points) are very much alike and are within the limits of experimental error.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1935
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

ВЛИЯНИЕ ФЛОТО-РЕАГЕНТОВ НА ЗАРЯД ВЗВЕСЕЙ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

М. К. ТИХОНОВА

(*Представлено академиком* В. А. Кистяковским)

Изучение электрических зарядов на частицах дисперсной фазы веществ, встречающихся в флотационной практике обогащения руд, имеет большое теоретическое значение. Эта область до настоящего времени у нас в Советском Союзе сравнительно слабо изучена. Причиной тому служит недооценка роли и значения электрических зарядов, имеющих место в процессе флотации. Попытка установить связь между зарядом и флотируемостью твердого тела была поставлена в работе Д. Талмуда.[1] Последний установил, что ряд трудно растворимых солей, как, напр., AgJ, $BaSO_4$ хорошо флотируется вблизи своей изоэлектрической точки, когда поверхность их не заряжена или несет небольшое число зарядов. При прибавлении к раствору избытка соли с одноименным ионом (напр. $AgNO_3$ или KJ в случае AgJ) флотация совершенно подавляется. В работе C. R. Ince (7) имеется ряд попыток подойти к изучению электрических свойств пульпы, к изучению влияния флото-реагентов на заряд частиц и к выяснению роли пустой породы при флотации.

Мы до сих пор не имеем простой методики, которая позволила бы быстро определять заряд частиц минерала — заряд пульпы. Установление такой методики дало бы возможность не только теоретикам, но и флотаторам на производстве определять электрический заряд пульпы и увязать наличие электрических зарядов пульпы с флото-реагентами.

Было бы очень важно изучить роль электрических зарядов во время флотации и подойти к описанию элементарных актов флотации с этой стороны. Конечно, создание теории флотации, вооружающей и помогающей флотаторам на производстве вести борьбу за больший выход полезной руды в концентрате, возможно только на основе синтеза всех важных элементарных актов сложного механизма флотации. Мы считаем, что не менее важным элементарным актом флотации является и изучение электрических зарядов пульпы. Академик А. Н.

[1] Д. Л. Талмуд и Н. М. Лубман. Флотация и знак заряда порошков. Журн. физ. химии, вып. 3 (1930).

Фрумкин[1] считает, что мы не имеем до сих пор ясного представления даже о механизме элементарного акта флотации — о прилипании пузырька газа к поверхности твердого тела в самых простейших и схематизированных условиях. Справедливость высказанного положения несомненна. Мы также считаем, что основным моментом элементарного акта флотации является момент прилипания минеральной частицы к пузырьку газа. Выяснением причин или, лучше сказать, поведения минеральной частицы в случае устойчивого прилипания, т. е. в том случае, когда минеральная частица крепко связалась с пузырьком воздуха и может быть последним вынесена в слив, и, во-вторых — в случае неустойчивого прилипания, когда частица не удерживается пузырьком воздуха, отрывается от него и возвращается обратно в пульпу, мы и должны заняться и этот акт всесторонне изучить. Отрицать громадную роль поверхностных явлений, роль краевого угла, величина которого является показателем поверхностного состояния минеральной частицы, конечно невозможно, но всего сложного механизма флотации только поверхностными явлениями, нам кажется, объяснить нельзя. В процессе флотации большую роль играют флото-реагенты, из них видное место принадлежит коллекторам-собирателям, их назначением является перевод минеральной частицы из гидрофильного состояния в гидрофобное — способное для флотации.

Мы считаем, что роль флото-реагентов и их влияние на минеральное тело даже и в том случае, когда для флотации взяты сульфидные руды, нужно увязать с наличием электрических зарядов в пульпе и с перезарядкой минеральных частиц, происходящей от прибавления флото-реагентов к пульпе. Изучением влияния добавок на заряд взвесей минеральных частиц мы в настоящей работе и занимались. Согласно предложению акад. В. А. Кистяковского нами было произведено изучение электрических зарядов различных природных минералов.

В качестве объекта для изучения электрических зарядов были взяты хибинский апатит, кварц, свинцово-цинковая руда и пирит.

Определение заряда взвеси апатита интересно потому, что при его флотации, в основном, употребляется в качестве коллектора и пенообразователя одно и то же органическое вещество — торфяная смола. На кварце можно изучить роль пустой породы — коллоидальных илов и их влияние на заряд. Свинцово-цинковая руда и пирит в качестве объекта для изучения были взяты потому, что на них, как на представителях сульфидных руд, можно проследить влияние флото-реагентов на заряд их взвеси. Определение заряда сульфидных руд представляет большой интерес еще и потому, что большинство исследователей, занимающихся изучением теории флотации, считают, что при флотации сульфидных руд заряд их не меняется, поэтому принимать во внимание наличие электрических зарядов при создании теории флотации не приходится.

[1] А. Н. Фрумкин. Физико-химические основы теории флотации. 1932.

Важным вопросом при определении заряда руд является получение устойчивой илообразной взвеси и выбор методики определения заряда этой взвеси.

Сначала мы остановились на приготовлении илообразной взвеси по способу проф. А. Н. Сабанина (способ механического анализа почв).

Этим способом удалось получить отмученные частицы апатита с диаметром < 0.01 мм. Полученная илообразная взвесь была устойчива в течение 2 мин. Ряд проведенных опытов с этой взвесью по определению заряда методом электрофореза (электродами служила платина) хороших результатов не дал, так как приготовленная взвесь была мало устойчива (электрофорез длился 10—15 мин).

Более устойчивую взвесь по способу проф. Сабанина получить хотя и возможно, но зато концентрация взвеси получается недостаточной для определения заряда. Лучшим способом оказался самый обыкновенный процесс растирания навески апатита в агатовой ступке в течение 1 ч. или 1 ч. 30 м. с добавкой 15—20 см^3 дестиллированной воды.

Вода добавлялась для того, чтобы при растирании вновь не образовывались аггрегаты апатита. Растертый апатит отмучивался и взвесь, не оседавшая в течение 10—15 мин., бралась для опыта. Полученный раствор взвеси апатита в дестиллированной воде, без добавок электролитов, хорошо проводит электрический ток. Среда взвеси — слабо щелочная. От прибавления к взвеси следов фенолфталеина взвесь не окрашивается в малиновой цвет, но при пропускании электрического тока силою 0.016 амп. в течение 30 мин. у катода эта окраска появляется. Окраска образуется и в том случае, если вместо взвеси брать пульпу апатита (1 : 4).

Для определения заряда взвеси апатита в дестиллированной воде мы воспользовались методом гальванического зонда (цинк-медь). Взвесь апатита в дестиллированной воде без добавок флото-реагентов заряжена отрицательно. Опыт продолжался 1 сутки, т. е. гальванический зонд находился в взвеси апатита 1 сутки, образование осадка на цинковой пластинке было хорошо заметно уже через 2—3 часа.

Хотя метод гальванического зонда и является вполне приемлемым для определения заряда апатита, но он неудобен тем, что требует много времени на опыт и не годится для определения заряда сульфидов.

Нами были произведены попытки определения заряда взвесей методом катафореза на приборе Ландштейнер—Паули и Михаэлиса. Определение заряда этим методом вполне возможно для коллоидных растворов, но для мало устойчивой дисперсной взвеси он не годится. Определение заряда этим методом затруднительно еще и потому, что в качестве боковой жидкости надо брать ультрафильтрат, или электролит, имеющий одноименные катионы, в противном случае сама боковая жидкость будет влиять на заряд. Кроме того, надо подобрать такие

условия, чтобы электропроводность боковой жидкости и испытуемого коллоидного раствора, или взвеси была строго одинакова, иначе будет происходить диффузия. Все эти факторы при определении заряда этим методом нами были приняты во внимание, но для определения заряда взвесей он оказался мало приемлемым. Наиболее удобным методом, дающим вполне приемлемые результаты при определении зарядов на частицах твердых тел, оказался метод катафореза с трубкой Бэртона. Этим прибором мы и пользовались в своей работе. Аппарат Бэртона в установке показан на фиг. 1.

В качестве источника постоянного тока мы воспользовались ламповым выпрямителем, дающим ток максимум 360 V и I = 50 ма.

Прибор Бэртона устроен следующим образом. К центру у-образной трубки, разделенной от 0 до 100 см^3 каждый отвод (деления нанесены сверху вниз), припаяна снабженная притерным краном трубчатая воронка. Перд началом опыта у-образная трубка наполнялась 2—3 см.^{3} дестиллированной воды для получения отчетливой границы взвеси, а трубчатая воронка—устойчивой взвесью руды. Кран медленно открывался и взвесь по отводам поднималась до погружения платиновых электродов. Затем кран закрывался. Вследствие силы тяжести взвесь руды в обоих отводах трубки должна оседать с одинаковой скоростью, но предполагая, что взвесь несет какой-то электрический заряд и к электродам подведен ток, в скорости осаждения взвеси должна быть разница. Частицы, имеющие одноименный заряд с платиновым электродом, будут падать быстрее, чем частицы, имеющие разноименный заряд. Зная, у какого отвода катод и у какого анод, легко можно определять заряд частиц взвеси.

Для всех опытов взвесь приготовлялась путем растирания навески руды в количестве 10 г в агатовой ступке до 150—200 меш. с добавкой 5—10 см^3 дестиллированной воды. К измельченной навеске руды прибавлялось 100 см^3 дестиллированной воды, полученная взвесь тщательно перемешивалась и в течение 1 мин. отстаивалась, после чего такая взвесь испытывалась на заряд на приборе Бэртона. Каждый раз перед опытом определялась концентрация ионов водорода. Произведенные опыты приведены в таблицах 1—10. Числа, приведенные в опытах под рубриками анодный и катодный отводы, показывают отсчеты границ взвеси руды за период времени, указанный слева в таблице. Разница между двумя последовательными отсчетами дает скорость осаждения частиц за этот промежуток времени. Там, где граница взвеси поднялась вверх или стоит на месте, там разница будет отрицательная или = 0. Если разница на анодном отводе отрицательная, т. е. граница взвеси поднялась или стоит на месте, тогда как в катодном отводе разница положительная, показывающая осаждение границы взвеси, тогда взвесь должна двигаться к аноду и будет заряжена отрицательно, в противном случае взвесь заряжена положительно, если она передвигается к катоду.

Таблица 1

Определение заряда взвеси апатита в дестиллированной воде (руда содержит 90% апатита и 10% нефелина).

Т мин.	Ima	V	Катодный отвод	Анодный отвод	pH
0	0.99	350	75.0	76.0	7.8
5	0.99	350	76.0 + 1	77.8 + 0.2	
10	0.99	350	77.6 + 0.4	77.6 + 0.2	
15	1.32	345	77.0 + 0,6	77.4 + 0.2	
20	1.32	345	78.8 + 0.2	77.4 0.0	

Обратный вольтаж

Т мин.	Ima	V	Анодный отвод	Катодный отвод	pH
0	1.32	345	78.8	77.4	7.8
5	1.32	345	77.4 + 0.6	78.0 + 0.6	
10	1.32	345	76.0 — 0.6	79.4 — 0.6	

Катафорез был анионный, показывающий, что апатит в дестиллированной воде заряжен отрицательно.

Таблица 2

Определение заряда взвеси апатита с добавкой 0.03 $см^3$ щелочного раствора торфяной смолы.[1]

Т мин.	Ima	V	Катодный отвод	Анодный отвод	pH
0	0.66	345	75.0	76.6	7.9
5	0.66	345	76.0 + 1.0	76.4 + 0.2	
10	0.66	345	77.6 + 0.4	76.2 + 0.2	
15	0.82	345	77.2 + 0.4	76.0 + 0.2	

Обратный вольтаж

Т мин.	Ima	V	Анодный отвод	Катодный отвод	pH
0	0.82	345	77.2	76.0	7.9
5	0.82	345	77.6 — 0.4	77.0 + 1	
10	0.82	345	76.8 — 1.2	78.2 + 1.2	
15	0.82	350	75.0 — 0.2	78.2 0.0	

[1] При флотации апатита обычно приготовляется щелочный раствор торфяной смолы следующей концентрации: берется 10 г. NaOH на 1 кг торфяной смолы. Такого щелочного раствора торфяной смолы обычно берется 0.2 г на 1 кг руды. Для своих опытов мы брали 0.5 г торфяной смолы на 50 $см^3$ $\frac{N}{10}$ NaOH. Добавлялось щелочного раствора торфяной смолы в количестве 0.03 $см^3$ до 1 $см^3$ из расчета на 10 г руды.

Катафорез был анионный, показывающий, что апатит с добавкой щелочного раствора торфяной смолы заряжен отрицательно.

Нами был проведен ряд опытов по определению заряда взвеси апатита с различными добавками торфяной смолы. При добавке 0.06 см³ смолы pH взвеси равняется 8.3, при — 0.16 см³ pH 8.5, при — 0.23 см³ pH = 8.6, при — 0.56 см³ pH = 9.2, при — 1 см³ pH — 9.22

Проведенные опыты нас убедили, что щелочный раствор торфяной смолы не перезаряжает взвеси апатита.

Таблица 3

Определение заряда апатита с добавкой 0.02 г олеиновой кислоты.

T мин.	Ima	V	Катодный отвод	Анодный отвод	pH
0	0.66	340	78.6	76.6	8 6
5	0.66	340	81.0 + 3.4	76.0 + 0.6	
10	0.82	335	82.0 + 1.0	77.6 + 0.4	
15	0.82	335	83.0 + 1.0	77.2 + 0.4	

Обратный вольтаж

T мин.	Ima	V	Анодный отвод	Катодный отвод	pH
0	0.82	355	83.0	77.0	8.6
5	0.82	355	83.8 − 0.8	79.2 + 1.6	
10	0.82	355	82.4 − 0.6	81.0 + 2.2	
15	0.82	355	80.0 − 2.4	82.0 + 1	

Катафорез был анионный, показывающий, что апатит с добавкой олеиновой кислоты заряжен отрицательно.

Чтобы убедиться в правительности нашего расчета приготовления щелочного раствора торфяной смолы и его добавок к опытам, нами были проведены качественные опыты флотации апатита на 50 г-флотационном апарате. Проведенные опыты показали, что 0.5—1 см³ щелочного раствора торфяной смолы вполне достаточно, чтобы вызвать флотацию апатита. Следовательно, несмотря на то, что добавки щелочного раствора торфяной смолы не влияют на заряд взвеси апатита, этих добавок вполне достаточно, чтобы вызвать его флотацию.

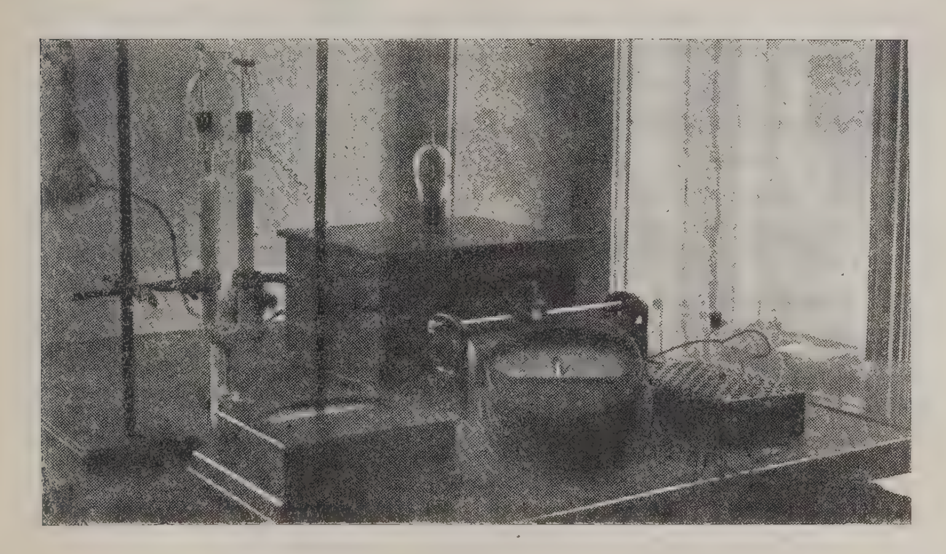
Надо отметить, что с увеличением добавок щелочного раствора торфяной смолы и с увеличением концентрации ионов водорода резче проявляется наличие отрицательного заряда апатита.

Можно полагать, что олеиновая кислота действует химически на поверхность частицы апатита, [1] так как известно, что активность олеиновой кислоты

[1] М. Липец и М. М. Римская; Цветные металлы, № 7—8, 1932.

в щелочной среде, при образовании олеиновокислого натрия и наибольшей диссоциации молекул соли возрастает, —очевидно, на поверхности частицы апатита образуется химическое соединение, вследствие чего апатит и флотируется.

На фиг. 2 (фиг. 2—7 вынесены на отдельную таблицу 1) заснят кристалл аппатита без добавок щелочного раствора торфяной смолы, на фиг. 3 показан другой кристалл апатита, обработанный щелочным раствором торфяной смолы.



Фиг. 1.

При сравнении фотографии трудно заметить какую-либо разницу в состоянии поверхностного строения кристалла апатита. При флотации апатита, повидимому, наличие электрических зарядов не является определяющим, здесь предпочтение надо отдать другим факторам, как-то: химическому действию флото-реагента на поверхность частицы апатита, влиянию торфяной смолы на стабильность пены и др.

Таблица 4

Определение заряда взвеси кварца в дестиллированной воде.

T мин.	Ima	V	Катодный отвод	Анодный отвод	pH
0	0.50	310	74.2	74.0	8.0
5	0.66	305	75.6 + 0.6	74.0 0.0	
10	0.66	300	75.0 + 0.6	74.0 0.0	
15	0.66	300	76.8 + 0.2	74.0 0.0	
20	0.66	300	76.6 + 0.2		

Обратный вольтаж

T мин.	Ima	V	Анодный отвод	Катодный отвод	pH
0	0.66	300	76.6	74.0	8.0
5	—	—	75.0—0.4	75.0 + 1.0	
10	—	—	75.4—0.4	76.0 + 1.0	
15	—	—	74.4—1.0	77.0 + 1.0	

Катафорез был анионный, кварц заряжен отрицательно.

Таблица 5

Определение заряда взвеси кварца в дестиллированной воде + известь (1 : 2000 тверд.).

T мин.	Ima	V	Катодный отвод	Анодный отвод	pH
0	18.48	240	77.0	76.6	8.6
5	17.82	240	78.6 + 0.4	77.4 + 1.2	
10	13.20	250	78.4 + 0.2	78.6 + 0.8	
15	9.24	280	78.4 + 0.0	78.2 + 0.4	
20	7.59	290	78.3 + 0.1	78.0 + 0.2	
25	7.59	290	78.2 + 0.1	79.6 + 0.4	

Обратный вольтаж

T мин.	Ima	V	Анодный отвод	Катодный отвод	pH
0	9.57	280	78.0	79.6	8.6
5	20.13	230	гр. неясна	79.4 + 0.2	
10	21.78	225	„ „	79.2 + 0.2	

Катафорез был катионный, показывающий, что кварц заряжен положительно.

Известно, что роль извести в флотации огромна. Она употребляется при флотации как депрессант — подавитель пустой породы, как реагент создающий щелочную среду, необходимую во многих случаях для получения более чистого концентрата. Кроме того известь также применяется при селективной флотации, напр., при флотации медно-молибденовой руды и др.

По утверждению Гейтс и Якобсона[1] известь выделяется на поверхности минерала в виде оболочки. Эта полярная (смачиваемая) оболочка вследствие отсутствия у нее способности реагировать с ионами, напр., ксантата не может покрываться ими, а потому минерал не флотируется даже при сравнительно малых количествах извести в пульпе. В нашем случае, при определении заряда взвеси кварца, по всей вероятности, известь действует коагулирующим образом на коллоидальные илы, присутствующие в ней. Коллоидальные илы находятся в постоянном броуновом движении, они имеют определенный знак заряда, причем этот знак заряда противоположен знаку заряда минеральной частицы, благодаря чему коллоидальные илы в виде оболочки обволакивают минеральную частицу. От прибавления извести эта оболочка разрушается и минерал приобретает противоположный заряд. В связи с этим нами были произведены опыты по выяснению влияния коллекторов на заряд взвеси кварца. Для флотации кварца употребляют в качестве пенообразователя терпинеол в количестве 0.05 кг на тонну, в качестве коллектора—олеиновую кислоту в количестве 0.03 кг на тонну. Нами были пересчитаны эти добавки на 10 г взвеси кварца и прибавлено 0.005 г олеиновой кислоты (температура опыта была 50—55°). Такой добавки оказалось недостаточно, чтобы перезарядить взвесь кварца. При увеличении добавки олеиновой кислоты до 0.1696 г заряд взвеси изменился на положительный.

Таблица 6

Определение заряда взвеси кварца с добавкой 0.1696 гр. олеиновой кислоты.

T мин.	Ima	V	Катодный отвод	Анодный отвод
0	0.99	310	78.6	83 0
5	0.99	310	77.0 − 0.4	84.6 + 0.4
10	0.99	310	77.4 − 0.4	86.0 + 2.6

Обратный вольтаж

T мин.	Ima	V	Анодный отвод	Канодный отвод
0	0.99	310	77.4	86.0
5	—	—	77.0 + 0.4	84.0 − 2.0
10	—	—	80.4 + 2.6	гр. не ясна
15	—	—	83.4 + 3.0	„ „

[1] А. Годэн. Основы флотации, 1933.

Катафорез был катионный, показывающий, что кварц заряжен положительно.

При сравнении фотографий 4—5 заметна разница во внешнем виде кристаллов. Кристалл кварца, обработанный олеиновой кислотой, имеет слабо выраженную структуру; он как бы покрыт пленкой. Частицы кварца адсорбируют олеиновую кислоту и образуют пленку, которая и придает частицам кварца противоположный знак заряда.

Наибольший интерес представляет определение заряда сульфидных руд и влияние на их заряд флото-реагентов, так как многие исследователи, занимающиеся изучением теории флотации, считают, что «сульфиды не меняют знака заряда от действия флото-реагентов», поэтому учитывать наличие электрических зарядов согласно их мнению при создании теории флотации — не приходится. Для проверки справедливости высказанных возражений и для выяснения действительного отношения флото-реагентов к заряду сульфидов мы и считали нужным в дальнейшем перейти к изучению сульфидных руд.

Определение заряда свинцово-цинковой руды Садонского месторождения в дестиллированной воде показало, что взвесь руды заряжена отрицательно. pH взвеси = 7.92. От прибавления извести и хлористого кальция заряд взвеси руды меняется на положительный.

Таблица 7

Определение заряда взвеси свинцово-цинковой руды с добавкой 0.023 г CaO и 0.016 г $CaCl_2$.

T мин.	Ima	V	Катодный отвод	Анодный отвод	pH
0	9.24	300	75.4	76.2	11.4
5	9.90	300	77.4 + 2.0	78.4 + 2.2	
10	10.89	300	77.4 + 0.0	80.4 + 2.0	
15	11.22	310	гр. не ясна	84.0 + 3.6	

Катафорез был катионный, показывающий, что всвесь руды заряжена положительно.

В этом опыте известь действует коагулирующим образом на пустую породу, разрушает ее оболочку и придает, таким образом, частицам руды положительный заряд.

Вторым представителем сульфидных руд мы взяли пирит. Пирит интересен потому, что он быстро окисляется на воздухе и ведет себя по отношению к флото-реагентам неодинаково.

Орр[1] считает, что одним из характерных свойств пирита является его способность быстро окисляться на воздухе. Это его свойство может быть

[1] А. Годэн, Основы флотации 1933 г. Статья Орр, стр. 20.



Фиг. 2. Кристалл апатита, не обработанный щел. раств. торфяной смолы. Увел. 320 раз. **Фиг. 3.** Кристалл апатита, обработанный щел. раств. торфяной смолы. Увел. 320 раз. **Фиг. 4.** Кристалл кварца без добавок олеиновой кислоты. Увел. 180 раз. **Фиг. 5.** Кристалл кварца, обработ. олеиновой кислотой. Увел. 180 раз. **Фиг. 6.** Кристалл пирита окисленный. Увел. 600 раз. **Фиг. 7.** Кристалл пирита после обработки крепкими кислотами. Увел. 600 раз.

использовано для его. отделения от других металлических сульфидов. Пирит, дробленный сухим, извлекается при флотации до 90%, но достаточно его продержать 30 мин. в воде, как флотационный выход его уменьшается до 30%. Окисление пирита не остается постоянным, а возрастает с течением времени.

Окисление в кучах пирита происходит по общепринятому мнению следующим образом:

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$
$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Так как концентрированные кислоты на холоду не оказывают заметного действия на пирит, а продукты его окисления в этих условиях легко растворимы, пирит может быть получен чистым, свободным от пленок (продуктов окисления) обработкой его крепкими кислотами.

На фиг. 6 показан кристалл пирита, не обработанный крепкими кислотами. Кристалл не чистый, плохо видно его строение, он покрыт пленкой.

На фиг. 7 заснят другой кристалл пирита, обработанный крепкой HCl (1:1) в течение 18 часов при постоянном помешивании, затем крепкой H_2SO_4 и непосредственно перед опытом промыт дестиллированной водой. При сравнении фиг. 6—7 отчетливо видна разница в их поверхностном строении.

Если окисленный пирит имеет пленку (продуктов окисления), то обработанный кристалл пирита этой пленки не имеет, ибо ясно видно его поверхностное строение.

Таблица 8

Определение заряда взвеси пирита в дестиллированной воде (пирит не обработан крепкими кислотами).

T мин.	Ima	V	Катодный отвод	Анодный отвод	pH
0	4.95	325	72.3	72.0	4.84
5	4.95	325	77.0 + 4.7	72.0 0.0	
10	5 28	330	82.0 + 5.0	72.0 0.0	
15	5.64	340	86.2 + 4.2	72.0 0.0	

Обратный вольтаж

T мин.	Ima	V	Анодный отвод	Катодный отвод	pH
0	5.61	340	86.0	72.0	4.84
5	—	—	86.0 0.0	74.0 + 2.0	
10	—	—	гр. не ясна	76.6 + 2.4	
15	—	—	„ „	78.4 + 1.8	
20	—	—	„ „	80.4 + 2.0	

Катафорез был анионный, показывающий, что взвесь пирита заряжена отрицательно.

При определении заряда взвеси пирита, обработанного крепкими кислотами, выяснилось, что заряд пирита остается отрицательным. Такого результата и надо было ожидать, так как крепкие кислоты только освобождают пирит от продуктов окисления, но не влияют на пирит на холоду заметным образом. Пленка же, образованная на пирите вследствие его окисления, не меняет его заряда. Обработанный пирит испытывался на заряд с добавками коллектирующих агентов. Обычно применяемым коллектором для флотации пирита является этилксантат калия C_2H_5OCSSK. Коллектирующее действие ксантата может быть объяснено следующим образом. Получающийся[1] при электролитической диссоциации ксантатный ион $(C_2H_5OCS^1S)$ может присоединяться своей ненасыщенной валентностью и побочной валентностью к атомам на поверхности зерен пирита. При этом ион ксантата оринтируется так, что его неполярный конец направлен от сульфида к воде. Частицы сульфида, имеющего слой из присоединенных таким образом ионов, будут приставать к поверхности вода — воздух, потому что неполярный конец ионов ксантата (углеводородная цепь) на границе вода — воздух ориентируется в сторону воздуха и одновременно происходит уменьшение поверхностной энергии системы при замене пограничных поверхностей минерал—раствор и раствор—воздух, поверхностью минерал—воздух. Орр нашел путем расчета, что толщина адсорбционного слоя коллектора на пирите имеет в среднем толщину меньше одной молекулы. По расчетам, на 1 тонну пирита берется 0.013 кг. этилксантат калия. Нами был произведен расчет прибавления этилксантат калия на навеску пирита в 10 г. Наши опыты показали, что взвесь пирита, обработанного крепкими кислотами, меняет знак заряда от прибавления этилксантат калия. Перемена знака пирита возможна только в том случае, если свеже-обработанный пирит не находится в виде взвеси в воде, без добавок коллектора продолжительное время (больше 30 мин.), в противном случае происходит его окисление и от добавок этилксантит калия он не меняет знака заряда

Таблица 9

Определение заряда взвеси пирита, обработанного крепкими кислотами, с добавкой 1 см ^{3} раствора этилксантат калия.

T мин.	Ima	V	Катодный отвод	Анодный отвод	pH
0	1.98	305	75.4	75.0	3.01
5	1.65	300	70.0 — 4.6	75.0 0.0	
10	1.65	300	гр. не ясна	75.0 0.0	

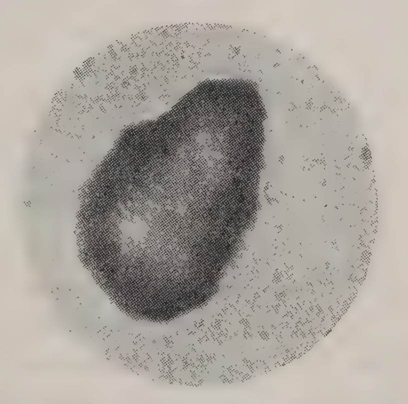
[1] А. Годэн. Основы флотации. 1933, г. стр. 23.

Обратный вольтаж

T мин.	Ima	V	Анодный отвод	Катодный отвод	pH
0	1.32	305	гр. не ясна	75.0	
5	1.65	300	„ „	71.0 — 4.0	
10	1.65	300	„ „	гр. не ясна	

Через 5 мин. после начала опыта взвесь в катодном отводе поднялась до верхней границы 70 и дальше продолжала концентрироваться. При перемене полюсов произошло тоже самое в катодном отводе. Взвесь поднялась до границы 71. Опыт показывает, что катофорез был катионный, пирит заряжен положительно.

При увеличении добавки этилксантат калия до 2 см ^{3} заряд пирита был попрежнему положительным. pH = 3.46. На фиг. 8 заснят кристалл пирита, обработанный крепкими кислотами, с добавкой раствора этилксантат калия.



Фиг. 8. Кристалл обработ. пирита с добавкой этилксантат калия. Увел. в 600 раз.

Поверхностного строения заснятого кристалла пирита совершенно не видно, заметна расплывчатая форма кристала, — впечатление такое, что пирит как бы завуалирован оболочкой, т. е. покрыт пленкой этилксантат калия. (Освещение при фотографировании во всех случаях было одинаковым.) Эта образованная на пирите пленка этилксантат калия и придает ему положительный заряд.

Для выяснения влияния коллоидальных илов на частицы минерала нами были проведены следующие опыты. Была приготовлена пульпа (1 : 4) мелкораздробленного кварца. Заряд такой пульпы кварца отрицательный. pH = 8.99. К пульпе кварца было добавлено 10 г мелко растертого пирита, смесь пульпы кварца с пиритом тщательно перемешивалась. pH такой смеси = 8.31. Понижение pH можно объяснить тем, что pH самого пирита = 4.84.

В этом опыте пирит брался окисленным, не обработанным крепкими кислотами. Заряд пульпы необработанного кварцпирита оказался отрицательным, так как и кварц и пирит, без добавок флотореагентов заряжены также отрицательно. От прибавления к пульпе кварц-пирит незначительных количеств извести заряд пульпы изменился на положительный.

Таблица 10

Определение заряда пульпы кварц-пирит с добавкой 0.05 г извести

T мин.	Ima	V	Катодный отвод	Анодный отвод	pH
0	8.25	280	79.6	78.4	11.82
5	10.56	270	79.4 + 0.2	79.0 + 0.6	
10	12.54	260	79.4 — 0.0	81.4 + 1.6	
15	13.20	255	79.2 + 0.2	82.4 + 1.0	

Обратный вольтаж

T мин.	Ima	V	Анодный отвод	Катодный отвод	pH
0	12.54	260	79.2	82.4	11.82
5	12.54	260	80.8 + 0.4	82.6 + 0.2	
10	18.88	270	81.0 + 1.8	82.8 — 0.2	

Катафорез был катионный, пульпа кварцпирит заряжена положительно.

В этом опыте пульпа кварца служила коллоидальными илами. Она вела себя так же, как и коллоидальный раствор, в нашем случае она заряжена отрицательно. Известь же, как описывалось выше, перезаряжает взвесь кварца, но не перезаряжает частицы пирита, что было установлено нами в специальных опытах. Таким образом пульпа кварца, имеющая противоположный заряд, чем зерна пирита, образует на последнем гидрофильную оболочку и, конечно, такая частица пирита не будет флотироваться.

При значительном прибавлении извести последняя действует уже коагулирующим образом на коллоидальные илы и они разрушаются.

Выводы

1. Щелочной раствор торфяной смолы и олеиновая кислота не перезаряжают взвеси апатита. Можно предполагать, что они действуют химически на частицы апатита.

2. Кварц меняет знак заряда от действия как извести, так и олеиновой кислоты. Здесь происходит адсорбция частицами кварца олеиновой кислоты и коагуляция коллоидальных илов известью

3. Пирит ведет себя различно по отношению к этилксантат калия. Если он окислен и не обработан крепкими кислотами, коллектор не меняет знак его

заряда. Очищенный пирит адсорбирует этилксантат калия и изменяет свой заряд.

4. Пустая порода — коллоидальные илы кварца, обработанные известью, меняют заряд и адсорбируются зернами пирита.

5. Результаты работы показывают, что роль электрических зарядов в сложном механизме флотации должна учитываться; однако только одними электростатическими силами нельзя объяснять весь комплекс вопросов, связанных с теорией флотации. Во всяком случае при объяснении элементарного акта флотации — прилипание минеральной частицы к пузырьку воздуха эту роль электрических зарядов надо учитывать.

Считаю своим долгом поблагодарить акад. В. А. Кистяковского и А. Н. Стрельникова за ценные советы и указания при исполнении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кистяковский. К проблеме метастабильной флотации. Докл. Акад. Наук, СССР, 1930.
2. В. А. Кистяковский. Контакт коллоидной химии и электрохимии. Доклад читанный в Лгр. полит. инст. им. М. И. Калинина 15 IV 1925.
3. А. Н. Фрумкин. Физико-химические основы теории флотации. Тр. июньской сессии Академии Наук 1932 г.
4. А. Н. Фрумкин. Журн. физ. химии, 5, 538 (1932).
5. А. Н. Фрумкин, Городецкая, Кабанов. Журн. физ. химии, 3, 360 (1932).
6. К. Брунгольд. Флотационный процесс. 1932.
7. Основные положения флотационного процесса. Сборник трудов американских авторов. 1932.
8. А. Годэн. Основы флотации. 1933.
9. Л. Кристман. Химия флотационного процесса.
10. П. А. Ребиндер. Физикохимия флотационных процессов. 1933.
11. Д. Л. Талмуд и Н. М. Лубман. Флотация и знак заряда порошков. Журн. физ. химии, вып. 3, (1930).

M. TICHONOV. THE ACTION OF FLOTATION REAGENTS UPON THE CHARGE OF SUSPENSIONS OF MINERAL PARTICLES

SUMMARY

1) An alkaline solution of peat tar and oleic acid do not recharge an apatite suspension. It is to be believed that they exert a chemical action upon the particles of apatite.

2) Quartz changes the sign of its charge under the action of both lime and oleic acid. The particles of quartz adsorb oleic acid, and lime coagulates colloidal muds.

3) The reaction of pyrite to potassium ethylxanthate varies. The collector does not change the sign of the charge of oxidized pyrite that has not been treated with strong acids. Purified pyrite adsorbs potassium ethylxanthate and changes the sign of its charge.

4) Colloidal quartz muds, if treated with lime, change the sign of their charge and are adsorbed by pyrite grains.

5) The results of the investigation show that due regard should be paid to the rôle of electric charges in the complicated mechanism of flotation. However, electrostatic forces alone cannot clear up the whole range of problems connected with the theory of flotation. At any rate, the rôle of electric charges should be taken into account in explaining the elementary act of flotation — the adhesion of a mineral particle to an air bubble.

I acknowledge my indebtedness to V. A. Kistiakovskij, Member of the Academy, and A. H. Strelnikov for valuable advice and suggestions kindly extended to me during the present investigation.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1935
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

О ЧИСЛЕННОМ РЕШЕНИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Ш. Е. МИКЕЛАДЗЕ

(*Представлено академиком* А. Н. Крыловым)

§ **1. Введение.** Рассмотрим линейное интегральное уравнение Вольтерра 2-го рода

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^x K(x, s)\, \varphi(s)\, ds + f(x). \tag{1}$$

Пусть $K(x, s)$ — непрерывное относительно x и s ядро для

$$a \leqslant x \leqslant b, \quad a \leqslant s \leqslant b.$$

Пусть свободный член $f(x)$ также непрерывен для

$$a \leqslant x \leqslant b.$$

Классическая метода, доставляющая решение интегрального уравнения (1) в виде бесконечного ряда, сходящегося абсолютно и равномерно при любых конечных значениях λ, в случае получения численных результатов, в силу того, что построение решения сопровождается вычислением повторных интегралов, имеет большие неудобства. Очевидно, также, что исключительная трудность получения численных результатов будет иметь место и в тех случаях, когда ряд, доставляющий решение уравнения (1), сходится медленно. Сверх того, на практике может случиться, что функции $K(x, s)$ и $f(x)$ даны таблично и ищется численное решение уравнения (1). В силу изложенного развитие численных методов решения интегральных уравнений типа Вольтерра нам кажется желательным.

E. T. Whittaker дает[1] решение интегрального уравнения:

$$\varphi(x) + \int_0^x K(x - s)\, \varphi(s)\, ds = f(x)$$

[1] On the Numerical Solution of Integral Equations. Proc. Royal. Soc., ser. A, vol. XCIV, 1918, pp. 367—383.

в конечном виде, позволяющем приступать к вычислениям. Следует заметить, что решение E. T. Whittaker'а связано с составлением и решением некоторых алгебраических уравнений высшего порядка.

Предлагаемый нами способ численного решения интегрального уравнения (1) доставляет численные значения $\varphi(x)$ при посредстве некоторых алгорифмов, при этом вычисление каких-либо трудно решаемых алгебраических или трансцендентных уравнений требуется только лишь в случае численного решения нелинейных интегральных уравнений вида:

$$\Phi\left(x, \varphi(x)\right) = \lambda \int_a^x F\left(x, s, \varphi(s)\right) ds + f(x).$$

Наши алгорифмы доставляют также численные решения двухмерных интегральных уравнений, и, следовательно, дают возможность численного решения линейных дифференциальных уравнений гиперболического типа:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x\, \partial y} = a(x, y)\frac{\partial u}{\partial x} + b(x, y)\frac{\partial u}{\partial y} + c(x, y)\, u + f(x, y),$$

по значениям интеграла на двух характеристиках различных систем.

Рассмотрим наконец обыкновенное линейное дифференциальное уравнение n-го порядка

$$y^{(n)} + a_1(x)\, y^{(n-1)} + \cdots + a_n(x)\, y = f(x), \tag{2}$$

где функции

$$a_1(x),\ \ a_2(x),\ \ldots,\ \ a_n(x),\ \ f(x)$$

непрерывны для

$$x_0 \leqslant x \leqslant a.$$

Пусть начальные условия таковы: при $x = x_0$ должно быть

$$y = y_0,\ \ y' = y_0',\ \ldots,\ \ y^{(n-1)} = y_0^{(n-1)}.$$

Если положить

$$y^{(n)} = \varphi(x),$$

то решение дифференциального уравнения (2) может быть сведено к решению интегрального уравнения Вольтерра второго рода:

$$\begin{aligned} \varphi(x) = f(x) - \int_{x_0}^{x} \sum_{\mu=1}^{n} a_\mu(x) \frac{(x-s)^{\mu-1}}{(\mu-1)!}\, \varphi(s)\, ds\, - \\ - \sum_{\mu=1}^{n} \sum_{\nu=1}^{\mu} y_0^{(n-\nu)}\, a_\mu(x) \frac{(x-x_0)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!}. \end{aligned} \tag{3}$$

По численным значениям $\varphi(x)$, получаемых решением интегрального уравнения (3), формула

$$(4) \quad y^{(n-\mu)}(x) = \int_{x_0}^{x} \frac{(x-s)^{\mu-1}}{(\mu-1)!} \varphi(s)\, ds + \sum_{\nu=1}^{\mu} y_0^{(n-\nu)} \frac{(x-x_0)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} \qquad (\mu = 1, 2, \ldots, n),$$

немедленно доставляет численные значения

$$y^{(n-\mu)} \qquad (\mu = 1, 2, \ldots, n).$$

Заметим еще, что с помощью наших алгорифмов могут быть найдены характеристические числа и соответствующие им фундаментальные функции, т. е. численные значения интегралов уравнения

$$\frac{d}{dx}[p(x)y'] + [\lambda\rho(x) - q(x)]\, y = 0 \qquad (p(x) > 0),$$

удовлетворяющих предельным условиям

$$y(0) = y(l) = 0.$$

Метода приложима также для определения собственных значений λ_n параметра λ в случае изучения колебаний упругого стержня, приводимого к решению уравнения

$$\frac{d^2}{dx^2}\left[p(x)\frac{d^2 y}{dx^2}\right] - \lambda\, q(x)\, y = 0 \qquad (p(x) > 0),$$

с соответствующими граничными условиями.

§ 2. **О численном решении линейного интегрального уравнения Вольтерра второго рода.** Рассмотрим линейное интегральное уравнение Вольтерра второго рода:

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^x K(x, s)\, \varphi(s)\, ds + f(x).$$

Пусть h обозначает достаточно малое положительное число. Пусть

$$x_n = a + nh \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Положим теперь

$$f_n = f(a+nh), \quad \varphi_m = \varphi(a+mh), \quad K_{nm} = K[a+nh,\ a+mh].$$

При посредстве какой-нибудь из формул механических квадратур с равноотстоящими ординатами, мы получим:

$$\int_a^{a+nh} K[a+nh, s]\, \varphi(s)\, ds = h \sum_{m=0}^{n} A_m K_{nm} \varphi_m + O(h^l),$$

где $O(h^l)$ — остаточный член формулы механических квадратур. Таким образом мы имеем:

$$\varphi_n = f_n + \lambda h \sum_{m=0}^{n} A_m K_{nm} \varphi_m + \lambda O(h^l). \tag{5}$$

Пусть будут

$$\bar{\varphi}_0, \bar{\varphi}_1, \ldots, \bar{\varphi}_n, \ldots$$

соответственно обозначать приближенные значения

$$\varphi_0, \varphi_1, \ldots, \varphi_n, \ldots,$$

а

$$\xi_0, \xi_1, \ldots, \xi_n, \ldots$$

— погрешности:

$$\varphi_n = \bar{\varphi}_n + \xi_n \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Пусть еще $\bar{f}_n$ и $\overline{K}_{nm}$ соответственно обозначают приближенные значения f_n и K_{nm}, а δ_0 и δ_1 — точную верхнюю границу абсолютных величин

$$f_n - \bar{f}_n \text{ и } K_{nm} - \overline{K}_{nm}$$

в интервале (a, b).

Пренебрегая величиной $\lambda O(h^l)$, получаем, что приближенные значения $\bar{\varphi}_n$ удовлетворяют соотношению:

$$\bar{\varphi}_n = \bar{f}_n + \lambda h \sum_{m=0}^{n} A_m \overline{K}_{nm} \bar{\varphi}_m. \tag{6}$$

Допустим, что

$$1 - \lambda h A_n \overline{K}_{nn} \neq 0.$$

Решая уравнение (6) относительно $\bar{\varphi}_n$, находим

$$\bar{\varphi}_n = \frac{\bar{f}_n + \lambda h \sum\limits_{m=0}^{n-1} A_m \overline{K}_{nm} \bar{\varphi}_m}{1 - \lambda h A_n \overline{K}_{nn}}. \tag{7}$$

Разобьем промежуток (a, b) на

$$\frac{b-a}{h}$$

равных промежутков. Вычитая (6) из (5), получим:

$$\begin{aligned} \varphi_n - \bar{\varphi}_n = f_n - \bar{f}_n + \lambda h \sum_{m=0}^{n} A_m \overline{K}_{nm} (\varphi_m - \bar{\varphi}_m) + \\ + \lambda h \sum_{m=0}^{n} A_m \varphi_m (K_{nm} - \overline{K}_{nm}) + \lambda O(h^l). \end{aligned} \tag{8}$$

Пусть M и N соответственно обозначают точную верхнюю границу абсолютных величин:

$$\lambda A_m \bar{K}_{nm} \text{ и } \lambda A_m \varphi_m$$

в интервале (a, b). Обозначим через M_1 положительную постоянную, с таким свойством, что величина

$$\lambda O(h^l)$$

по абсолютному значению в том же интервале была бы меньше $M_1 h^l$. Рассматривая только абсолютные значения, (8) можно переписать так:

$$(1 - hM)\,|\xi_n| < \delta_0 + hM \sum_{m=0}^{n-1} |\xi_m| + 2N(b-a)\,\delta_1 + M_1 h^l,$$

причем положили

$$0 < 1 - hM < 1.$$

Полагая последовательно

$$n = 1, 2, 3, \ldots, \ \frac{b-a}{h},$$

убеждаемся, что при всяком значении указателя $r \geqslant 1$

$$|\xi_r| < \frac{(1+hM)\,\delta_0 + 2N(b-a)\,\delta_1 + M_1 h^l}{(1-hM)^r}.$$

Для всех этих значений r имеет место неравенство

$$(1-hM)^{-r} \leqslant (1-hM)^{-\frac{b-a}{h}}.$$

Но так как $(1-hM)^{-\frac{b-a}{h}}$ стремится к своему пределу $e^{M(b-a)}$, постоянно убывая, можно указать такое значение h, что при разбиении промежутка (a, b) на равные частичные промежутки числом $i > \frac{b-a}{h}$,

$$(1-hM)^{-\frac{b-a}{h}} < \gamma,$$

где γ —, не зависящее от i, положительное число. Таким образом наша оценка получает следующий окончательный вид:

$$(9) \qquad |\xi_r| < \gamma\,[(1+hM)\,\delta_0 + 2N(b-a)\,\delta_1 + M_1 h^l],$$

где γ, M, N, M_1 и $b - a$ не зависят ни от h ни от r.

Из неравенства (9) следует, что если δ_0 и δ_1 величины l-го или высшего порядка малости относительно h, точность алгорифма должна быть по крайней мере l-го порядка малости относительно h.

Сверх того, если при неограниченном уменьшении h погрешности δ_0 и δ_1 тоже неограниченно убывают, то правая часть неравенства (9) стремится к нулю; следовательно, погрешность ξ также стремится к нулю и значения $\overline{\varphi}_r$, доставляемые изложенной методой, при $r \to \infty$ будут совпадать с точными значениями φ_r.

Для приближенного вычисления

$$\int_a^x K(x, s) \varphi(s) \, ds,$$

с целью получения алгорифмов численного решения интегрального уравнения (1), удобно пользоваться формулами прямоугольников и трапеций. Первая из этих формул будет доставлять результаты с погрешностью, по крайней мере, первого порядка малости относительно h, второй формуле соответствует алгорифм, доставляющий численные значения $\varphi(x)$ с погрешностью не ниже второго порядка малости относительно h.

Более точные результаты доставляются комбинированием формулы Симпсона с формулой трапеции. Погрешность соответствующего алгорифма будет, по крайней мере, третьего порядка малости относительно h.

В последнем случае найдем последовательно:

$$\varphi_0 \approx f_0,$$

$$\varphi_1 \approx \frac{f_1 + \frac{\lambda h}{2} K_{10} \varphi_0}{1 - \frac{\lambda h}{2} K_{11}},$$

$$\varphi_2 \approx \frac{f_2 + \frac{\lambda h}{3} [K_{20} \varphi_0 + 4 K_{21} \varphi_1]}{1 - \frac{\lambda h}{3} K_{22}},$$

$$\varphi_3 \approx \frac{f_3 + \frac{\lambda h}{3} [K_{30} \varphi_0 + 4 K_{31} \varphi_1 + \frac{5}{2} K_{32} \varphi_2]}{1 - \frac{\lambda h}{2} K_{33}},$$

$$\varphi_4 \approx \frac{f_4 + \frac{\lambda h}{3} [K_{40} \varphi_0 + 4 K_{41} \varphi_1 + 2 K_{42} \varphi_2 + 4 K_{43} \varphi_3]}{1 - \frac{\lambda h}{3} K_{44}},$$

. . . .

Следует заметить, что численное решение интегрального уравнения Вольтерра второго рода сильно упрощается для специальных ядер вида:

(10) $$K(x, s) = K(x - s),$$

когда $K(x, x) = 0$.

Предыдущие формулы для этого случая принимают вид:

$$\varphi_0 \approx f_0,$$

$$\varphi_1 \approx f_1 + \frac{\lambda h}{2} K_{10} \varphi_0,$$

$$\varphi_2 \approx f_2 + \frac{\lambda h}{3} [K_{20} \varphi_0 + 4K_{21} \varphi_1],$$

. . . .

В случае специальных ядер вида (10) особенно удобно строить алгорифмы с помощью формулы Эйлера-Маклорена:

$$\int_a^b y(x)\,dx = h\left[\frac{1}{2} y_0 + y_1 + y_2 + \cdots + y_{n-1} + \frac{1}{2} y_n\right] -$$

$$- B_2 \frac{h^2}{2!}[y'(b) - y'(a)] - B_4 \frac{h^4}{4!}[y'''(b) - y'''(a)] - \cdots - \tag{11}$$

$$- B_{2r-2} \frac{h^{2r-2}}{(2r-2)!}[y^{(2r-3)}(b) - y^{(2r-3)}(a)] + R,$$

где

$$R = - B_{2r} \frac{(b-a) h^{2r}}{(2r)!} y^{(2r)}(\xi),$$

$$\xi = a + \vartheta (b-a) \qquad 0 < \vartheta < 1$$

а $B_2, B_4, \ldots$ числа Бернулли. Формула Эйлера-Маклорена может служить для построения алгорифмов, доставляющих решение интегрального уравнения Вольтерра второго рода с довольно высокой степенью точности. Построению подобных алгорифмов уделяем 4-й параграф.

§ 3. **О численном решении линейных обыкновенных дифференциальных уравнений.** Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$y^{(n)} + a_1(x) y^{(n-1)} + \cdots + a_n(x) y = f(x),$$

где

$$a_1(x),\ a_2(x), \ldots,\ a_n(x) \text{ и } f(x)$$

— непрерывные функции в интервале

$$x_0 \leqslant x \leqslant a.$$

Для определения интеграла, принимающего значения

$$y = y_0,\ y' = y_0', \ldots,\ y^{(n-1)} = y_0^{(n-1)},$$

при $x = x_0$, как было уже сказано выше, должно быть численно решено интегральное уравнение:

$$y^{(n)}(x) = f(x) - \int_{x_0}^{x} \sum_{\mu=1}^{n} a_\mu(x) \frac{(x-s)^{\mu-1}}{(\mu-1)!} y^{(n)}(s)\, ds -$$

(12)

$$- \sum_{\mu=1}^{n} \sum_{\nu=1}^{\mu} y_0^{(n-\nu)} a_\mu(x) \frac{(x-x_0)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!}.$$

Итак мы полагаем, что решение интегрального уравнения (12) исполнено при посредстве соответствующе выбранного алгорифма. Если погрешность алгорифма l-го порядка малости относительно h, то согласно результатам, полученным в предыдущем параграфе, численные значения $y^{(n)}$ во всех точках интересующего нас интервала получим с погрешностью не ниже l-го порядка малости относительно h.

Значения $y^{(n)}$ позволяют вычислить численные значения

$$y, y', \ldots, y^{(n-1)},$$

с помощью формулы:

$$y^{(n-\mu)}(x) = \int_{x_0}^{x} \frac{(x-s)^{\mu-1}}{(\mu-1)!} y^{(n)}(s)\, ds + \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(x-x_0)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} y_0^{(n-\nu)} \quad (\mu = 1, 2, \ldots, n)$$

В самом деле, предположим, что промежуток (x_0, a) разбит на

$$\frac{a-x_0}{h}$$

равных частей, пусть будут

$$y_i, y_i', \ldots, y_i^{(n)}$$

соответствующие значения

$$y, y', \ldots, y^{(n)}$$

в точках деления, тогда при помощи какой-нибудь формулы приближенного вычисления определенных интегралов, с равноотстоящими ординатами, получается

$$(13)\quad y_i^{(n-\mu)} = h \sum_{m=0}^{i} A_m \frac{[(i-m)h]^{\mu-1}}{(\mu-1)!} y_m^{(n)} + \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(ih)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} y_0^{(n-\nu)} + O(h^l) \quad (i \geqslant 1),$$

где $O(h^l)$ — погрешность выбранной приближенной формулы.

Пусть будут

$$Y_0^{(n-\mu)},\ Y_1^{(n-\mu)}, \ldots,\ Y_m^{(n-\mu)}, \ldots$$

соответственно обозначать приближенные значения

$$y_0^{(n-\mu)},\ y_1^{(n-\mu)}, \ldots,\ y_m^{(n-\mu)}, \ldots$$

а

$$\eta_{0,\,n-\mu},\ \eta_{1,\,n-\mu}, \ldots,\ \eta_{m,\,n-\mu}, \ldots$$

— погрешности. Следовательно для всякого значения числа m мы имеем:

$$y_m^{(n-\mu)} = Y_m^{(n-\mu)} + \eta_{m,\,n-\mu} \qquad (\mu = 1, 2, \ldots, n).$$

Обозначим через $Y_m^{(n)}$ приближенное значение $y_m^{(n)}$. Предположим теперь, что имеем вычисленными значения $Y_m^{(n)}$. Мы можем написать:

$$y_m^{(n)} = Y_m^{(n)} + \xi_m \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots, i)$$

где ξ_m — погрешность.

Пренебрегая величиной $O(h^l)$, получаем формулу:

$$Y_i^{(n-\mu)} = h \sum_{m=0}^{i} \frac{A_m [(i-m)h]^{\mu-1}}{(\mu-1)!} Y_m^{(n)} + \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(ih)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} Y_0^{(n-\nu)} \tag{14}$$

$$(\mu = 1, 2, \ldots, n;\ i \geqslant 1),$$

которая доставляет приближенные значения $y_i^{(n-\mu)}$.

Вычитая (14) из (13), мы получим:

$$\eta_{i,\,n-\mu} = h \sum_{m=0}^{i} \frac{A_m [(i-m)h]^{\mu-1}}{(\mu-1)!} \xi_m + \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(ih)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} \eta_{0,\,n-\nu} + O(h^l). \tag{15}$$

Пусть δ_1 обозначает высший предел абсолютных значений погрешностей:

$$\eta_{0,0},\ \eta_{01}, \ldots,\ \eta_{0,n-1}.$$

Пусть, далее, δ_1 — величина l-го порядка малости относительно h.

Обозначим через A максимальное абсолютное значение A_m, а через M_2 — положительную постоянную с таким свойством, что величина

$$O(h^l)$$

по абсолютному значению была бы меньше $M_2 h^l$ в интервале интегрирования.

Полагая $i = 1, 2, \ldots$ и рассматривая только абсолютные значения, (15) можно переписать так:

$$|\eta_{i,\,n-\mu}| < \frac{2A(a-x_0)^{\mu}}{(\mu-1)!} \delta_0 + e^{a-x_0} \delta_1 + M_2 h^l, \tag{16}$$

где указатель $i \geqslant 1$, δ_0 — предельная абсолютная погрешность чисел $Y_m^{(n)}$, а A, $a - x_0$ и M_2 — определенные положительные числа не зависящие ни от h ни от i.

Неравенство (16) показывает, что если наибольшая ошибка алгорифма доставляющего значения $y^{(n)}$ l-го или высшего порядка малости относительно h, то чтобы значения

$$y_i^{(n-\mu)} \qquad \left(i = 1, 2, \ldots, \frac{a - x_0}{h}\right)$$

доставлялись с такой же ошибкой, необходимо пользоваться формулой приближенного вычисления определенного интеграла с погрешностью l-го порядка малости относительно h, и тогда наибольшая ошибка значений

$$Y_i^{(n-\mu)} \qquad (\mu = 1, 2, \ldots, n),$$

будет, по крайней мере, l-го порядка малости относительно h.

Из самого способа, которым определялись значения

$$y_i^{(n-\mu)} \qquad (\mu = 1, 2, \ldots, n),$$

с очевидностью вытекает, что эти значения вычисляются у нас с самого начала посредством ряда определенных формул. Вычисление $y_1^{(n-\mu)}$ исполняется в точности таким же способом, как и всякого другого значения $y_i^{(n-\mu)}$ в середине и в конце вычисления. Следовательно, мы избегаем разложения $y^{(n-\mu)}$ в степенной ряд[1] для определения нескольких значений

$$y_1^{(n-\mu)},\ y_2^{(n-\mu)}, \ldots,\ y_k^{(n-\mu)},$$

необходимых, например, для начала вычислительной схемы по способу Штёрмера, что очень существенно в том случае, когда функции

$$(17) \qquad a_1(x),\ a_2(x), \ldots,\ a_n(x),\ f(x)$$

не аналитические.

Сверх того, так как наш способ численного интегрирования дифференциальных уравнений не требует дифференцирования функций (17), то эти функции могут быть заданы таблично или графически, что в приложениях часто случается.

Для пояснения излагаемой методы рассмотрим пример. Пусть ищется частный интеграл дифференциального уравнения

$$(18) \qquad y'' + xy' = 0,$$

удовлетворяющий начальным условиям: при $x = 0$ должно быть

$$y_0 = 0,\ y_0' = 0.79790.$$

Интегрирование будем вести при ступени $h = 0.1$.

[1] Если не пользоваться последовательными приближениями.

Дифференциальное уравнение (18) с заданными начальными условиями, очевидно, может быть заменено следующим интегральным уравнением:

$$y'(x) = y_0' - \int_0^x s y'(s)\, ds. \tag{19}$$

Решая полученное интегральное уравнение с помощью формулы Симпсона, комбинированной со способом трапеций, находим численные значения

$$y'(0.1),\ y'(0.2),\ \ldots,\ y'(1).$$

Затем, вычисляем шаг за шагом,

$$y(0.1),\ y(0.2),\ \ldots,\ y(1)$$

с помощью формулы:

$$y(x) = \int_0^x y'(s)\, ds,$$

которая доставляет достаточно точный результат, если пользоваться формулой Симпсона, комбинированной со способом трапеций. Приходим окончательно к таблице:

x	y'		y	
	по ряду	приближенное	по ряду	приближенное
0	0.79790		0	
0.1	0.79392	0.79393	0.07966	0.07959
0.2	0.78210	0.78210	0.15852	0.15852
0.3	0.76279	0.76284	0.23583	0.23577
0.4	0.73655	0.73655	0.31085	0.31086
0.5	0.70414	0.70422	0.38293	0.38290
0.6	0.66646	0.66645	0.45150	0.45152
0.7	0.62452	0.62460	0.51608	0.51607
0.8	0.57940	0.57938	0.57630	0.57633
0.9	0.53218	0.53225	0.63189	0.63191
1.0	0.48395	0.48393	0.68270	0.68274

Точные значения y' легко получить решением интегрального уравнения (19):

$$y' = y_0' \left[1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{2!\,2^2} - \frac{x^6}{3!\,2^3} + \frac{x^8}{4!\,2^4} - \cdots \right],$$

а интегрированием этого ряда имеем:

$$y = y_0' \left[x - \frac{x^3}{6} + \frac{x^5}{40} - \frac{x^7}{336} + \frac{x^9}{3456} - \frac{x^{11}}{42240} + \frac{x^{13}}{599040} - \cdots \right].$$

§ 4. О численном решении нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. Перейдем теперь к общему случаю. Мы займемся уравнением общего вида:

$$y^{(n)} = f(x, y, y', \ldots, y^{(n-1)}). \tag{20}$$

Поставим себе целью найти интеграл, определяемый начальными условиями: при $x = x_0$ должно быть

$$y = y_0, \; y' = y_0', \ldots, \; y^{(n-1)} = y_0^{(n-1)}. \tag{21}$$

Для решения данного уравнения мы укажем на простой алгорифм, в основу построения которого лежит правило прямоугольников, причем вычисления корней каких-либо уравнений не потребуется. Алгорифм этот удобен, когда не требуется большой точности.

Ниже мы займемся решением дифференциального уравнения

$$y^{(n)} = f(x, y, y', \ldots, y^{(n-2)}) \qquad (n \geqslant 2) \tag{22}$$

и укажем на возможность построения алгорифмов, доставляющих численные значения интеграла уравнения (22), определяемого начальными значениями (21), с достаточно высокой степенью точности без вычисления корней каких-либо уравнений.

Пусть функция

$$f(x, y, y', \ldots, y^{(n-2)})$$

остается непрерывной для любой системы значений переменных $x, y, y', \ldots y^{(n-2)}$ в области D, для $x_0 \leqslant x \leqslant a$, и допускает частные производные

$$\frac{\partial f}{\partial y}, \; \frac{\partial f}{\partial y'}, \ldots, \; \frac{\partial f}{\partial y^{(n-2)}},$$

которые при тех же условиях остаются ограниченными.

При посредстве соответствующе выбранной формулы механических квадратур получается:

$$y_i^{(n-\mu)} = h \sum_{m=0}^{i-1} A_m \frac{[(i-m)h]^{\mu-1}}{(\mu-1)!} y_m^{(n)} + \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(ih)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} y_0^{(n-\nu)} + O(h^l), \tag{23}$$
$$(\mu = 2, 3, \ldots, n; i \geqslant 1)$$

где $O(h^l)$ — погрешность формулы механических квадратур.

Пусть будут

$$Y_0^{(n-\mu)}, \; Y_1^{(n-\mu)}, \ldots, \; Y_i^{(n-\mu)}, \ldots \qquad (\mu = 2, 3, \ldots, n)$$

соответственно обозначать приближенные значения

$$y_0^{(n-\mu)}, \; y_1^{(n-\mu)}, \ldots, \; y_i^{(n-\mu)}, \ldots$$

а

$$\eta_{0,\,n-\mu},\ \eta_{1,\,n-\mu},\ \ldots,\ \eta_{i,\,n-\mu},\ \ldots$$

— погрешности. Следовательно для всякого значения числа i мы имеем:

$$y_i^{(n-\mu)} = Y_i^{(n-\mu)} + \eta_{i,\,n-\mu} \qquad (\mu = 2, 3, \ldots, n).$$

Пренебрегая величиной $O(h^l)$ получаем формулу:

(24)
$$Y_i^{(n-\mu)} = h \sum_{m=0}^{i-1} A_m \frac{[(i-m)h]^{\mu-1}}{(\mu-1)!} Y_m^{(n)} + \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(ih)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} Y_0^{(n-\nu)}$$
$$(\mu = 2, 3, \ldots, n;\ i \geqslant 1),$$

которая доставляет приближенные значения $Y_i^{(n-\mu)}$.

Пусть $Y_i^{(n)}$ обозначает приближенное значение $y_i^{(n)}$, а ξ_i соответствующую погрешность. Мы можем написать

$$y_i^{(n)} = Y_i^{(n)} + \xi_i.$$

Для всякого целого $i \geqslant 0$ мы имеем:

(25)
$$Y_i^{(n)} \approx f(x_i, Y_i, Y_i', \ldots, Y_i^{(n-2)}).$$

Вычитая (25) из (22) и применяя формулу конечных приращений, мы найдем:

$$\xi_i = f(x_i, y_i, y_i', \ldots, y_i^{(n-2)}) - f(x_i, Y_i, Y_i', \ldots, Y_i^{(n-2)}) =$$
$$= \sum_{\mu=2}^{n} \eta_{i,\,n-\mu} \left.\frac{\partial f}{\partial y^{(n-\mu)}}\right|_{y^{(n-\mu)} = \bar{y}_i^{(n-\mu)}},$$

где $\bar{y}_i^{(n-\mu)}$ есть число, заключенное между $y_i^{(n-\mu)}$ и $Y_i^{(n-\mu)}$.

Обозначим через $M_{n-\mu}$ $(\mu = 2, 3, \ldots, n)$ максимум выражения

$$\left|\frac{\partial f}{\partial y^{(n-\mu)}}\right|$$

в промежутке (x_0, l),

Пусть, далее, M — наибольшая из постоянных $M_{n-\mu}$. Тогда для всякого значения числа i мы имеем:

(26)
$$|\xi_i| \leqslant M \sum_{\mu=2}^{n} |\eta_{i,\,n-\mu}|.$$

С другой стороны вычитая (24) из (23), мы найдем:

$$\eta_{i,\,n-\mu} = h \sum_{m=0}^{i-1} A_m \frac{[(i-m)h]^{\mu-1}}{(\mu-1)!} \xi_m + \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(ih)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} \eta_{0,\,n-\nu} + O(h^l).$$

Пусть A — постоянная, удовлетворяющая условию:

$$|A_i| \leqslant A \qquad \left(i=0, 1, \ldots \frac{a-x_0}{h}\right).$$

Обозначим через δ_0 предельную абсолютную погрешность начальных значений:

$$y_0, y_0', \ldots, y_0^{(n-1)}.$$

Пусть еще M_1 положительная постоянная, с таким свойством, что величина $O(h^l)$ по абсолютному значению была бы меньше

$$M_1 h^l$$

в интересующем нас интервале.

Для всякого значения числа i, рассматривая только абсолютные значения, мы имеем:

$$|\eta_{i, n-\mu}| < Ah \frac{(a-x_0)^{\mu-1}}{(\mu-1)!} \sum_{m=0}^{i-1} |\xi_m| + \delta_0 \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(a-x_0)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} + M_1 h^l.$$

Это неравенство с помощью (26) можно заменить неравенством:

$$|\eta_{i, n-\mu}| < AMh \frac{(a-x_0)^{\mu-1}}{(\mu-1)!} \sum_{m=0}^{i-1} \sum_{\mu=2}^{n} |\eta_{m, n-\mu}| + \delta_0 \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(a-x_0)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} + M_1 h^l.$$

Положив для сокращения письма

$$AM \frac{(a-x_0)^{\mu-1}}{(\mu-1)!} = \frac{N}{n-1}, \quad M_1 h^l + \delta_0 \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(a-x_0)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} = \tau,$$

мы можем написать:

$$|\eta_{i\ n-\mu}| < \frac{hN}{n-1} \sum_{m=0}^{i-1} \sum_{\mu=2}^{n} |\eta_{m, n-\mu}| + \tau \qquad (\mu = 2, 3, \ldots, n).$$

Полагая последовательно $i = 1, 2, \ldots$
мы убеждаемся, что:

$$|\eta_{i, n-\mu}| < (\tau + hN\delta_0)(1 + hN)^{i-1},$$

где указатель $i \geqslant 1$.

Для всех этих значений i имеет место неравенство:

$$(1 + hN)^{i-1} < (1 + hN)^i < e^{(a-x_0)N},$$

и, следовательно,

$$|\eta_{i, n-\mu}| < e^{(a-x_0)N}(\tau + hN\delta_0). \tag{27}$$

Если предположить, что ошибки значений начальных не ниже l-го порядка малости относительно h, то и τ будет величиной l-го порядка малости относительно h. В силу предположения окончательно приходим к следующей оценке:

$$|\eta_{i, n-\mu}| < \gamma h^l \qquad (\mu = 2, 3 \ldots, n; i \geqslant 1),$$

где γ некоторое определенное положительное число, которое от h и от i не зависит. При неограниченном уменьшении h правая часть неравенства стремится к нулю; следовательно, погрешность ξ также стремится к нулю, что подтверждает сходимость процесса предложенного способа интегрирования.

В целях наименьшей затраты труда и времени на вычислительную работу, можно рекомендовать следующие способы решения:

1^0. Пользоваться алгорифмами с изменяющимися начальными значениями. Способ построения этих алгорифмов мы покажем на примере решения дифференциального уравнения

$$y'' = f(x, y). \tag{28}$$

Поставим себе целью найти интеграл уравнения (28), определяемый начальными условиями: при $x = x_0$ должно быть $y = y_0$, $y' = y_0'$.

Решение предложенной задачи с данными начальными условиями будет:

$$y(x) = y_0 + (x - x_0)\, y_0' + \int_{x_0}^{x} (x - s) f[s, y(s)]\, ds, \tag{29}$$

$$y'(x) = y_0' + \int_{x_0}^{x} f[s, y(s)]\, ds. \tag{30}$$

Условимся обозначать через y_{x+i}, y'_{x+i}, y''_{x+i} значения

$$y(x + ih); \quad y'(x + ih) \text{ и } y''(x + ih).$$

С помощью (29), (30) и формулы Симпсона находим:

$$y_{x+1} \approx y_x + hy'_x + \frac{h^2}{6}\left[y''_x + 2y''_{x+\frac{1}{2}}\right], \tag{31}$$

$$y'_{x+1} \approx y'_x + \frac{h}{6}\left[y''_x + 4y''_{x+\frac{1}{2}} + y''_{x+1}\right]. \tag{32}$$

Пусть имеем вычисленными y''_x и $y''_{x+\frac{1}{2}}$. Формула (31) немедленно доставит значение y_{x+1}. Внося y_{x+1} в (28) находим y''_{x+1}, а по значениям y''_x, $y''_{x+\frac{1}{2}}$, y''_{x+1} с помощью формулы (32) без особого труда можем вычислить y'_{x+1} и т. д.[1]

2^0. С помощью алгорифма, в основу построения которого положена формула Симпсона, решать одновременно два интегральных уравнения типа Вольтерра второго рода. Одно из названных интегральных уравнений эквивалентно диффе-

[1] Сходимость процесса излагается нами в работе: «О новых алгорифмах численного интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений». Изв. Акад. Наук СССР по ОМЕН, 1934, № 8, стр. 1187 и сл. Ниже мы будем кратко называть эту статью «Алгорифмы».

ренциальному уравнению (22) с начальными условиями (21); другое — дифференциальному уравнению (22) и начальным значениям:

$$y_1, \ y_1', \ldots, \ y_1^{(n-1)},$$

вычисленных для аргумента $x_0 + h$.

3°. Пользоваться алгорифмами в основу получения которых положена формула Эйлера-Маклорена. Для того чтобы оправдать превосходство подобного рода алгорифмов, мы приведем для некоторых случаев порядок соответствующей ошибки.

Например, в случае специального ядра

$$K(x, s) = x - s$$

для всякого целого значения $n \geqslant 1$ мы имеем:

$$(33) \quad \varphi_n = \frac{f_n + \lambda h^2\left[\frac{n}{2}\varphi_0 + (n-1)\varphi_1 + \ldots + 2\varphi_{n-2} + \varphi_{n-1}\right] - \frac{\lambda h^2}{12}[\varphi_0 - nh\varphi_0']}{1 - \frac{\lambda h^2}{12}},$$

с погрешностью четвертого порядка малости относительно h, а для ядра

$$(34) \qquad K(x, s) = (x - s)^3$$

$$\varphi_n = \frac{f_n + \lambda h^4\left[\frac{n^3}{2}\varphi_0 + (n-1)^3\varphi_1 + \ldots + 2^3\varphi_{n-2} + \varphi_{n-1}\right]}{1 + \frac{\lambda h^4}{5!}} -$$

$$- \frac{\frac{\lambda h^2}{12}[3n^2h^2\varphi_0 - n^3h^3\varphi_0'] - \frac{\lambda h^4}{6!}[6\varphi_0 - 18nh\varphi_0' + 9n^2h^2\varphi_0'' - n^3h^3\varphi_0''']}{1 + \frac{\lambda h^4}{5!}}$$

с соответствующей погрешностью шестого порядка малости относительно h.

Заметим, что, в случае ядра вида (34) формула, доставляющая численные результаты с погрешностью четвертого порядка малости относительно h, имеет вид:

$$(35) \quad \begin{aligned} \varphi_n = f_n + \lambda h^4\left[\frac{n^3}{2}\varphi_0 + (n-1)^3\varphi_1 + \ldots + 2^3\varphi_{n-2} + \varphi_{n-1}\right] - \\ - \frac{\lambda h^2}{12}[3n^2h^2\varphi_0 - n^3h^3\varphi_0']. \end{aligned}$$

В качестве примера рассмотрим дифференциальное уравнение:

$$(36) \qquad y^{\mathrm{IV}} = y.$$

Поставим себе целью найти интеграл этого уравнения, определяемый начальными значениями:

$$y_0 = y_0' = y_0'' = y_0''' = 1, \tag{37}$$

при $x = 0$.

При посредстве дифференциального уравнения (36), начальных значений (37) и формулы (12) получается:

$$y(x) = 1 + x + \frac{x^2}{1.2} + \frac{x^3}{1.2.3} + \int_0^x \frac{(x-s)^3}{1.2.3} y(s)\,ds. \tag{38}$$

Пусть некоторая формула приближенного решения дифференциальных уравнений доставляет:

$$y_1 = y_1' = y_1'' = y_1''' = 1.10517, \tag{39}$$

при $x = 0.1$.

Наша задача (36) с ее начальными условиями (39) является, очевидно, эквивалентной следующей:

$$\begin{aligned} y(x) = 1.10517\left[1 + (x-0.1) + \frac{(x-0.1)^2}{1.2} + \frac{(x-0.1)^3}{1.2.3}\right] + \\ + \int_{0.1}^x \frac{(x-s)^3}{1.2.3} y(s)\,ds. \end{aligned} \tag{40}$$

Интегрирование будем вести при ступени $h = 0.1$. Интегральное уравнение (38) и формула Симпсона по значениям $y(0)$, $y(0.1)$ немедленно доставляют значение $y(0.2)$. По значениям $y(0.1)$ и $y(0.2)$ с помощью формулы Симпсона и интегрального уравнения (40) вычисляем $y(0.3)$. По значениям

$$y(0),\ y(0.1),\ y(0.2),\ y(0.3)$$

при посредстве формулы Симпсона и интегрального уравнения (38) находим $y(0.4)$ и т. д.

Наконец, если решение интегрального уравнения (38) исполнить с помощью алгорифма, в основу построения которого положена формула Эйлера-Маклорена, можно воспользоваться формулой (35). Это дает:

$$\begin{aligned} y_n = 1 + nh + 0.49958 n^2 h^2 + 0.16681 n^3 h^3 + \\ + \frac{h^4}{6!}\left[\frac{n^3}{3} y_0 + (n-1)^3 y_1 + \ldots + 2^3 y_{n-2} + y_{n-1}\right]. \end{aligned}$$

И во втором случае принимаем $h = 0.1$. Окончательный результат представится в виде таблицы:

x	y по формуле Симпсона	y по формуле Эйлера-Маклорена	y точное
0			1.0
0.1		1.10517	1.10517
0.2	1.22140	1.22140	1.22140
0.3	1.34986	1.34986	1.34986
0.4	1.49182	1.49182	1.49182
0.5	1.64872	1.64872	1.64872
0.6	1.82212	1.82212	1.82212
0.7	2.01375	2.01375	2.01375
0.8	2.22554	2.22554	2.22554
0.9	2.45960	2.45960	2.45960
1.0	2.71828	2.71828	2.71828

§ 5. **О характеристических числах и фундаментальных функциях.** Рассмотрим дифференциальное уравнение

$$a(x)y'' + b(x)y' + [\lambda\rho(x) - q(x)]y = 0 \qquad a(x) > 0. \tag{41}$$

Функции $a(x)$, $b(x)$, $\rho(x)$ и $q(x)$ будем предполагать непрерывными в промежутке от 0 до l. Пусть ищется решение дифференциального уравнения (41), удовлетворяющее предельным условиям:

$$y(0) = 0, \quad y(l) = 0 \qquad (y'_0 \neq 0).$$

Сводя данное дифференциальное уравнение к интегральному уравнению типа Вольтерра второго рода:

$$y''(x) = -\left[\frac{b(x)}{a(x)} + \frac{\lambda\rho(x) - q(x)}{a(x)}\,x\right]y_0' - \int_0^x \frac{b(x) + [\lambda\rho(x) - q(x)](x-s)}{a(x)}\,y''(s)\,ds,$$

и, решая полученное интегральное уравнение приближенно, с помощью соотношения

$$y(x) = xy_0' + \int_0^x (x-s)\,y''(s)\,ds,$$

немедленно находим

$$y(h),\ \ y(2h),\ \ldots,\ y(l), \tag{42}$$

с точностью до множителя y_0'. Само собой понятно, что величины (42) будут функциями как h, так и параметра λ. Чтобы найденное решение было бы искомым, необходимо значения λ определить так, чтобы

$$y(l)=0.$$

Это требование, вообще говоря, доставляет некоторое уравнение относительно λ. Корни полученного уравнения могут быть приняты за приближенные значения характеристических чисел задачи. Для каждого из полученных характеристических чисел может быть найдено соответствующее значение y_0' воспользовавшись, например, условием нормированности фундаментальных функций:

$$\int_0^l \rho(x) y^2 \, dx = 1,$$

и, следовательно, построена таблица приближенных значений соответствующей фундаментальной функции.

Для примера решим дифференциальное уравнение

$$y'' + k^2 y = 0$$

при предельных условиях

$$y(0) = y(l) = 0.$$

Наша задача с соответствующими предельными условиями, очевидно, эквивалента следующей:

(43) $$y(x) = xy_0' - k^2 \int_0^x (x-s) y(s) \, ds,$$

где y_0' и k^2 подлежат определению так, чтобы:

$$y(l) = 0 \quad \text{и} \quad \int_0^l y^2 \, dx = 1.$$

Решая интегральное уравнение (43), при ступени $h=\frac{l}{5}$, с помощью алгорифма соответствующего правилу прямоугольников, шаг за шагом удостоверяемся, что:

$$y(h) = hy_0',$$
$$y(2h) = mhy_0',$$
$$y(3h) = (m^2-1) hy_0',$$
$$y(4h) = m(m^2-2) hy_0',$$
$$y(5h) = (m^4-3m^2+1) hy_0',$$

где

$$m = 2 - k^2 h^2.$$

Для того, чтобы уравнение

$$y'' + k^2 y = 0$$

допускало частный интеграл, обращающийся в нуль при $x = l$, k^2 должно быть вида

$$k^2 = \frac{25\,(2-m)}{l^2},$$

где m — корень уравнения:

$$m^4 - 3m^2 + 1 = 0.$$

Один из корней этого уравнения, соответствующий наименьшему значению k^2, есть:

$$m = 1.61803,$$

следовательно

$$k^2 \approx \frac{9.55}{l^2}.$$

Точно также легко усмотреть, что если

$$h = \frac{l}{10},$$

то для удовлетворения предельного условия

$$y(l) = 0$$

достаточно решить уравнение:

$$m^8 - 8m^6 + 21m^4 - 20m^2 + 5 = 0.$$

Наименьшему значению k^2 в этом случае соответствует

$$m = 2 - \frac{k^2 l^2}{100} = 1.9021,$$

откуда следует, что:

$$k^2 \approx \frac{9.79}{l^2}.$$

Точное значение k^2 есть

$$k^2 = \frac{\pi^2}{l^2} = \frac{9.8696}{l^2}$$

и относительная ошибка наших вычислений не превосходит 1%.

Множитель y_0', как было уже сказано, определится из условия нормированности:

$$\int_0^l y^2\,dx = 1.$$

С помощью правила прямоугольников получается

$$y_0' \approx \frac{1}{h\sqrt{l}} \sqrt{\frac{5}{2(1+m^2)}} = \frac{0.83125}{h\sqrt{l}}.$$

В частности, полагая $l = 2$, находим, что первая нечетная фундаментальная функция y представится в виде таблицы:

x	y приближенное	y точное
0.4	0.58778	0.58779
0.8	0.95105	0.95106
1.2	0.95105	0.95106
1.6	0.58778	0.58779

Заметим, что способ, которым мы пользовались, приводит к тем же численным результатам, что и метода Эйлера.[1]

Более точные значения характеристических чисел, при незначительном числе подразделений промежутка интегрирования, доставляет формула (33).

В этом случае мы имеем:

$$\begin{aligned} y(h) &= \theta h y_0', \\ y(2h) &= m\,\theta h y_0', \\ y(3h) &= (m^2 - 1)\,\theta h y_0', \\ y(4h) &= m(m^2 - 2)\,\theta h y_0', \\ y(5h) &= (m^4 - 3m^2 + 1)\,\theta h y_0', \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

причем положили

$$\theta = \frac{1 - \frac{k^2h^2}{12}}{1 + \frac{k^2h^2}{12}}, \quad m = 2 - \frac{k^2h^2}{1 + \frac{k^2h^2}{12}}.$$

Результаты вычислений наименьшего k^2, в зависимости от деления промежутка интегрирования на 2, 3, 4 и 5 равных частей, приведены в таблице:

Число делений	2	3	4	5
$k^2 l^2$	9.6	9.82	9.85	9.86

[1] В. И. Смирнов, В. И. Крылов, Л. В. Канторович. Вариационное исчисление, Л., 1933, стр. 181.

Пусть теперь исследуется колебание упругого стержня переменной площади поперечного сечения. Это исследование приводится к нахождению характеристических чисел дифференциального уравнения

(44) $$a(x)y^{\mathrm{IV}}+b(x)y'''+c(x)y''-\gamma q(x)y=0 \qquad a(x)>0.$$

Функции

$$a(x),\ b(x),\ c(x)\ \text{и}\ q(x)$$

будем предполагать непрерывными в промежутке от 0 до l.

Методу будем развивать на примере колебания стержня AB, оба конца которого свободны. Пусть стержень имеет длину $AB=l$. Граничные условия в точке A будут:

$$y_0''=0\ \text{ и }\ y_0'''=0 \qquad (x=0),$$

а в точке B:

$$y''=0\ \text{ и }\ y'''=0 \qquad (x=l).$$

Сводя данное дифференциальное уравнение к интегральному уравнению типа Вольтерра второго рода, убеждаемся, что решение этого интегрального уравнения зависит от переменных параметров

$$y_0,\ y_0'\ \text{ и }\ \gamma.$$

Из самого способа, которым в точках $0, h, 2h, \ldots, l$ определяются значения

(45) $$y^{\mathrm{IV}}(0),\ y^{\mathrm{IV}}(h),\ y^{\mathrm{IV}}(2h),\ \ldots,\ y^{\mathrm{IV}}(l),$$

с очевидностью вытекает, что эти значения будут функциями

$$h,\ y_0,\ y_0'\ \text{ и }\ \gamma.$$

С помощью формулы (4), по значениям (45), немедленно находим $y''(l)$ и $y'''(l)$:

$$y''(l)=A_0y_0+B_0y_0'=0,$$
$$y'''(l)=A_1y_0+B_1y_0'=0,$$

где коэффициенты A_0, B_0, A_1 и B_1 суть функции h и γ.

Для того чтобы найти характеристические числа данного дифференциального уравнения с помощью предлагаемой методы, y_0 и y_0' не должны одновременно обращаться в нуль, а следовательно:

$$\begin{vmatrix} A_0 & B_0 \\ A_1 & B_1 \end{vmatrix}=0.$$

Таким образом мы получили некоторое уравнение относительно γ. Корни полученного уравнения могут быть приняты за приближенные значения характеристических чисел.

Для примера рассмотрим дифференциальное уравнение

$$y^{\text{IV}} - k^4 y = 0$$

при предельных условиях

$$y'' = y''' = 0$$

при $x = 0$ и $x = l$.

Наша задача с ее предельными условиями является, очевидно, эквивалентной следующей:

$$y(x) = y_0 + xy_0' + \frac{k^4}{6}\int_0^x (x-s)^3 y(s)\,ds,$$

где y_0, y_0' и k^2 подлежат определению так, чтобы

$$y''(l) = 0 \quad \text{и} \quad y'''(l) = 0.$$

Решая полученное интегральное уравнение при ступени $h = \frac{l}{4}$, с помощью формулы (35) шаг за шагом удостоверяемся, что

$$y(h) = \left(1 + \frac{m}{4}\right) y_0 + \left(1 + \frac{m}{12}\right) hy_0',$$

$$y(2h) = \left(1 + 4m + \frac{m^2}{4}\right) y_0 + \left(2 + \frac{5}{3}m + \frac{m^2}{12}\right) hy_0',$$

$$y(3h) = \left(1 + \frac{81}{4}m + 6m^2 + \frac{m^3}{4}\right) y_0 + \left(3 + \frac{49}{4}m + \frac{7}{3}m^2 + \frac{m^3}{12}\right) hy_0',$$

$$y(4h) = \left(1 + 64m + 59m^2 + 8m^3 + \frac{m^4}{4}\right) y_0 +$$

$$+ \left(4 + \frac{154}{3}m + \frac{167}{6}m^2 + 3m^3 + \frac{m^4}{12}\right) hy_0',$$

где

$$m = \frac{l^4 k^4}{1536}.$$

Полученный результат, формула (4) и правило Симпсона доставляют значения $y''(l)$ и $y'''(l)$. Вычисление показывает, что коэффициенты A_0, B_0, A_1 и B_1 должны быть вида:

$$A_0 = 24 + 100m + 25m^2 + m^3,$$

$$B_0 = 32 + \frac{170}{3}m + \frac{29}{3}m^2 + \frac{m^3}{3},$$

$$A_1 = 12 + 154m + \frac{167}{2}m^2 + 9m^3 + \frac{m^4}{4},$$

$$B_1 = 24 + 104m + \frac{112}{3}m^2 + \frac{10}{3}m^3 + \frac{m^4}{12}.$$

Разворачивая определитель

$$\begin{vmatrix} A_0 & B_0 \\ A_1 & B_1 \end{vmatrix},$$

после соответствующих упрощений легко усмотреть, что для определения приближенных значений характеристических чисел, достаточно решить уравнение:

$$23m^4 + 450m^3 - 2288m^2 + 4272m - 1152 = 0.$$

Наименьшему значению k^4 соответствует

$$m = \frac{k^4 l^4}{1536} = 0.32145,$$

откуда следует, что:

$$k^4 \approx \frac{493.75}{l^4}.$$

Точное значение k^4 есть

$$k^4 = \frac{500.56}{l^4}$$

и относительная ошибка наших вычислений не превосходит 1.5%.

Изложенный прием нахождения характеристических чисел не является единственным. В самом деле, положим, что

$$y = C_1 X + C_2 Y + C_3 Z + C_4 U, \tag{46}$$

где X, Y, Z и U — частные интегралы дифференциального уравнения (44), а C_1, C_2, C_3 и C_4 — произвольные постоянные.

Чтобы (46) представляло собой общий интеграл дифференциального уравнения (44), достаточно под X, Y, Z и U разуметь такие частные интегралы названного уравнения, для которых определитель Вронского имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

В этом случае мы имеем:

$$\begin{vmatrix} X & Y & Z & U \\ X' & Y' & Z' & U' \\ X'' & Y'' & Z'' & U'' \\ X''' & Y''' & Z''' & U''' \end{vmatrix} \neq 0$$

для любого значения x, заключенного в интервале $(0, l)$.

Итак, рассмотрим те интегралы уравнения (44) X, Y, Z, U, которые при $x=0$ принимают значения:

$$X=1,\ X'=0,\ X''=0,\ X'''=0$$
$$Y=0,\ Y'=1,\ Y''=0,\ Y'''=0$$
$$Z=0,\ Z'=0,\ Z''=1,\ Z'''=0$$
$$U=0,\ U'=0,\ U''=0,\ U'''=1.$$

Методу будем развивать опять на примере колебания стержня AB, оба конца которого свободны.

Дифференцируя (46) нужное число раз и полагая

$$y''(0)=y'''(0)=y''(l)=y'''(l)=0,$$

находим:

$$C_3=C_4=0,$$
$$C_1 X''(l,\gamma)+C_2 Y''(l,\gamma)=0,$$
$$C_1 X'''(l,\gamma)+C_2 Y'''(l,\gamma)=0.$$

Чтобы эти уравнения для C_1 и C_2 допускали решения отличные от нуля, необходимо:

(47) $$\begin{vmatrix} X''(l,\gamma) & Y''(l,\gamma) \\ X'''(l,\gamma) & Y'''(l,\gamma) \end{vmatrix}=0.$$

Характеристические числа получим, решая это уравнение относительно γ.

Чтобы пояснить порядок вычисления, рассмотрим дифференциальное уравнение

$$y^{\mathrm{IV}}-k^4 y=0$$

при предельных условиях

$$y''=y'''=0$$

при $x=0$ и $x=l$.

Чтобы найти характеристические числа, составляем интегральные уравнения:

(48) $$X^{\mathrm{IV}}(x)=k^4\left[1+\frac{1}{6}\int_0^x (x-s)^3 X^{\mathrm{IV}}(s)\,ds\right],$$
$$Y^{\mathrm{IV}}(x)=k^4\left[x+\frac{1}{6}\int_0^x (x-s)^3 Y^{\mathrm{IV}}(s)\,ds\right].$$

Кроме того, мы имеем условие,

(49) $$\int_0^l (l-s)X^{\mathrm{IV}}(s)\,ds\int_0^l Y^{\mathrm{IV}}(s)\,ds-\int_0^l (l-s)Y^{\mathrm{IV}}(s)\,ds\int_0^l X^{\mathrm{IV}}(s)\,ds=0,$$

которое доставляется преобразованием соотношения (47) с помощью формулы (4).

По значениям

$$X^{\text{IV}}(0),\ X^{\text{IV}}(h),\ X^{\text{IV}}(2h), \ldots,\ X^{\text{IV}}(l),$$
$$Y^{\text{IV}}(0),\ Y^{\text{IV}}(h),\ Y^{\text{IV}}(2h), \ldots,\ Y^{\text{IV}}(l),$$

получаемых приближенным решением интегральных уравнений (48), при посредстве соответствующе выбранной формулы механических квадратур вычисляем

$$(50)\quad \int_0^l Y^{\text{IV}}(s)\,ds,\quad \int_0^l (l-s)\,Y^{\text{IV}}(s)\,ds,\quad \int_0^l X^{\text{IV}}(s)\,ds \quad \text{и} \quad \int_0^l (l-s)\,X^{\text{IV}}(s)\,ds.$$

Подставляя приближенные значения определенных интегралов (50) в (49), мы получим для определения k^4 некоторое уравнение. Корни полученного уравнения могут быть приняты за приближенные значения характеристических чисел.

Пусть $h=\frac{l}{10}\cdot$ Предположим, что решение интегральных уравнений (48) исполнено с помощью алгорифма, в основу построения которого положена формула Симпсона, комбинированная с формулой трапеций. Вычислив определенные интегралы (50) при посредстве формулы Симпсона и подставив в (49), после упрощений получим:

$$0 = 0.08333 - 1.98426\,z + 6.55820\,z^2 - 5.92457\,z^3 + 1.77886\,z^4 +$$
$$+ 0.25378\,z^5 + \ldots,$$

где

$$z=\left(\frac{kl}{10}\right)^4.$$

Наименьшему значению k^4 соответствует корень

$$z = 0.04984.$$

Отсюда имеем:

$$k^4 \approx \frac{498.4}{l^4}.$$

Точное значение k^4 есть:

$$\frac{500.56}{l^4}.$$

§ **6. О разностной методе.** Рассмотрим дифференциальное уравнение:

$$a(x)\,y'' + b(x)\,y' + [q(x)+\lambda]\,y = f(x), \qquad a(x) \neq 0$$

где $a(x)$, $b(x)$, $q(x)$ и $f(x)$ непрерывные функции в промежутке от 0 до l, а λ некоторый параметр. Пусть ищется решение этого уравнения, удовлетворяющее предельным условиям:

$$y(0)=0,\ y(l)=0.$$

Разобьем отрезок l на n равных отрезков, промежуточными точками с абсциссами $h, 2h, \ldots, ih, \ldots, (n-1)h$.

Пусть функции

$$a(x),\ b(x),\ q(x),\ y(x) \text{ и } f(x)$$

при значении $x = ih$ принимают принадлежащие соответственно каждому из них значения:

$$a_i,\ b_i,\ q_i,\ y_i \text{ и } f_i.$$

Заменим данное дифференциальное уравнение уравнением в конечных разностях

$$A_{i+1} y_{i+1} + B_i y_i + C_{i-1} y_{i-1} = h^2 [f_i - a_i \varepsilon_i - b_i \bar{\varepsilon}_i], \tag{51}$$

где

$$A_{i+1} = a_i + \frac{h}{2} b_i, \quad B_i = (q_i + \lambda) h^2 - 2a_i, \quad C_{i-1} = a_i - \frac{hb_i}{2},$$

а ε_i и $\bar{\varepsilon}_i$ стремятся к нулю вместе с h.

Если h достаточно мало, то, пренебрегая величиной

$$h^2 [a_i \varepsilon_i + b_i \bar{\varepsilon}_i],$$

получаем приближенную зависимость:

$$A_{i+1} Y_{i+1} + B_i Y_i + C_{i-1} Y_{i-1} = h^2 f_i, \qquad (i = 1, 2, \ldots, (n-1) \tag{52}$$

где Y_i обозначает приближенное значение y_i. Число неизвестных Y_i, подлежащих определению, равно $n-1$, т. е. ровно столько, сколько уравнений вида (52).

Рассмотрим определитель:

$$\Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} B_1 & A_2 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ C_1 & B_2 & A_3 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ 0 & C_2 & B_3 & A_4 & \ldots & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & B_{n-2} & A_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & C_{n-2} & B_{n-1} \end{vmatrix}$$

Могут представиться два случая:

1°. $f(x) \equiv 0$ в промежутке $(0, l)$. Система (52) только тогда имеет решение, кроме очевидного

$$Y_1 = Y_2 = \ldots = Y_{n-1} = 0,$$

когда

$$\Delta(\lambda) = 0. \tag{53}$$

Положим

$$q_i h^2 - 2a_i = D_i, \ \lambda h^2 = z.$$

Пусть будет σ_{n-1-s} сумма всех главных миноров определителя:

$$\sigma_{n-1} = \begin{vmatrix} D_1 & A_2 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ C_1 & D_2 & A_3 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & C_2 & D_3 & A_4 & \dots & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & D_{n-2} & A_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & C_{n-2} & D_{n-1} \end{vmatrix}$$

порядка

$$n - 1 - s \qquad s = 1, 2, \dots, (n-2).$$

Тогда определитель $\Delta(\lambda)$ можно представить в виде

$$\Delta(\lambda) = z^{n-1} + \sigma_1 z^{n-2} + \sigma_2 z^{n-3} + \dots + \sigma_{n-2} z + \sigma_{n-1}.$$

Очевидно, для определения приближенных значений характеристических чисел достаточно решить полученное уравнение.

Определяя таким образом характеристические числа, мы можем с помощью 52) выразить все

$$Y_i, \qquad (i = 2, 3, \dots, n-1)$$

например, через Y_1. Для каждого из характеристических чисел может быть найдено соответствующее значение Y_1, воспользовавшись условием нормированности фундаментальных функций

$$\int_0^l y^2\,dx = 1,$$

и, следовательно, построена таблица приближенных значений соответствующей фундаментальной функции.

2^0. $f(x)$ не равняется тождественно нулю в промежутке $(0, l)$. В таком случае, если λ не есть характеристическое число уравнения

$$a(x)y'' + b(x)y' + [q(x) + \lambda]y = 0$$

с предельными условиями

$$y(0) = y(l) = 0,$$

то

$$\Delta(\lambda) \neq 0$$

и система (52) будет иметь, очевидно, одно и только одно решение. Это решение может быть получено хотя бы с помощью правила Крамера.

Чтоб доказать сходимость процесса излагаемой методы[1] предположим, что функции

$$a(x),\ b(x),\ q(x) \text{ и } f(x)$$

непрерывны в интервале $(0, l)$. Сверх того пусть

$$a(x) > 0 \quad \text{и} \quad q(x) + \lambda \leqslant 0$$

в том же интервале.

Вычитая (52) из (51) находим:

$$\left(a_i + \frac{hb_i}{2}\right)\xi_{i+1} + \left(a_i - \frac{hb_i}{2}\right)\xi_{i-1} - [2a_i - (q_i + \lambda)h^2]\xi_i = \tag{54}$$
$$= -h^2(a_i\varepsilon_i + b_i\bar{\varepsilon}_i),$$

где

$$\xi_i = y_i - Y_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n-1)$$

— погрешность в i-ой точке промежутка $(0, l)$.

Пусть

$$\omega(x)$$

полином второго порядка с таким свойством, что:

$$\omega(0) = \omega(l) = 0.$$

Рассмотрим функцию

$$\tau\omega(x),$$

где τ подлежащая определению постоянная.

Очевидно, $\tau\omega(x)$ есть решение дифференциального уравнения

$$a(x)y'' + b(x)y' + [q(x) + \lambda]y = \tau\varphi(x), \tag{55}$$

удовлетворяющее предельным условиям:

$$y(0) = y(l) = 0,$$

причем

$$\varphi(x) = a(x)\omega''(x) + b(x)\omega'(x) + [q(x) + \lambda]\omega(x).$$

Ниже мы предполагаем $\varphi(x)$ такой функцией, что в любой точке интервала $(0, l)$

$$\varphi(x) \neq 0.$$

[1] Доказательство сходимости процесса без оценки погрешности дает M. Michel Plancherel в работе: «Le passage a la limite des équations aux différences aux équations différentielles dans des problemes aux limites». Bulletin sciences mathématiques, 2-me sér., t. XLVII, 1923, p. 153—160.

Если заменить теперь дифференциальное уравнение (55) разностным, то окажется, что значения ω_i во всех внутренних точках промежутка $(0, l)$ совершенно точно удовлетворяют соотношению:

$$(56)\quad \left(a_i + \frac{h}{2} b_i\right) \tau\omega_{i+1} + \left(a_i - \frac{h}{2} b_i\right) \tau\omega_{i-1} - \left[2a_i - (q_i + \lambda) h^2\right] \tau\omega_i = h^2 \tau\varphi_i.$$

Вычитая (56) из (54), мы получим:

$$\left(a_i + \frac{h}{2} b_i\right)(\xi_{i+1} - \tau\omega_{i+1}) + \left(a_i - \frac{h}{2} b_i\right)(\xi_{i-1} - \tau\omega_{i-1}) -$$
$$- \left[2a_i - (q_i + \lambda) h^2\right](\xi_i - \tau\omega_i) = - h^2 \left[a_i \varepsilon_i + b_i \bar{\varepsilon}_i + \tau\varphi_i\right].$$

Выберем τ так, чтобы для всех внутренних точек промежутка $(0, l)$

$$(57)\qquad a_i \varepsilon_i + b_i \bar{\varepsilon}_i + \tau\varphi_i \geqslant 0.$$

Тогда при всяком $i = 1, 2, \ldots, n-1$ мы имеем:

$$\xi_i - \tau\omega_i \geqslant 0, \qquad (i = 1, 2, \ldots, n-1)$$

причем

$$\xi_0 = \xi_n = 0.$$

В самом деле, предположим, что

$$\xi_i - \tau\omega_i$$

в некоторых точках интервала $(0, l)$ принимает отрицательные значения, и обозначим через

$$\xi_k - \tau\omega_k$$

наименьшее из этих значений. Тогда получится, что достаточно малому положительному значению h можно поставить в соответствие число $\delta \geqslant h$ с таким свойством, что в интервале

$$kh + \delta,\ kh - \delta$$

неравенство (57) будет иметь обратный знак, что невозможно.

Аналогично изложенному, если τ выбрать так, чтобы для всех точек промежутка $(0, l)$

$$(58)\qquad a_i \varepsilon_i + b_i \bar{\varepsilon}_i + \tau\varphi_i \leqslant 0,$$

то будем иметь

$$\xi_i - \tau\omega_i \leqslant 0. \qquad (i = 1, 2, \ldots, n-1)$$

Легко усмотреть, что неравенства (57) и (58) всегда будут иметь место, если в зависимости от представившихся случаев положить

$$\tau = \left[\frac{a\varepsilon + b\bar{\varepsilon}}{\varphi}\right]_{\max} \quad \text{или} \quad \tau = \left[\frac{a\varepsilon + b\bar{\varepsilon}}{\varphi}\right]_{\min},$$

где $[\;]_{\max}$ обозначает наибольшее значение чисел

$$\frac{a_i \varepsilon_i + b_i \bar{\varepsilon}_i}{\varphi_i} \qquad \varphi(x) \neq 0$$

в интервале $(0, l)$, а $[\;]_{\min}$ — наименьшее значение тех же чисел в том же интервале.

На основании изложенного мы приходим к заключению, что абсолютное значение погрешности ξ в интервале $(0, l)$ будет удовлетворять неравенству:

$$|\xi| \leqslant |\omega|_{\max} \left| \frac{a\varepsilon + b\bar{\varepsilon}}{\varphi} \right|_{\max},$$

где через $|\;|_{\max}$ обозначено наибольшее значение абсолютных величин чисел

$$\omega_i \quad \text{и} \quad \frac{a_i \varepsilon_i + b_i \bar{\varepsilon}_i}{\varphi_i}$$

в интервале $(0, l)$.

Пусть A и B соответственно обозначают точную верхнюю границу абсолютных величин коэффициентов a, b в интервале $(0, l)$, а H — точную нижнюю границу абсолютной величины φ в том же интервале. Обозначим через α сколь угодно малое положительное число. Можно выбрать h столь малым, что для всякого значения i, превосходящего $\frac{l}{h}$[1]

$$|\varepsilon_i| < \alpha, \quad |\bar{\varepsilon}_i| < \alpha.$$

Таким образом при всяком i мы имеем:

$$|\xi| < |\omega|_{\max} \frac{A + B}{H} \alpha.$$

Наконец, если $y(x)$ допускает в интервале $(0, l)$ ограниченные производные до 4-го порядка включительно предыдущее неравенство влечет за собой неравенство:

$$|\xi| < |\omega|_{\max} \frac{AM_1 + 2BM_2}{12H} h^2,$$

где M_1 обозначает наибольшее значение $|y^{\mathrm{IV}}|$ в интервале $(0, l)$, а M_2 — наибольшее значение $|y^{\mathrm{III}}|$ в том же интервале.

Пусть

$$\omega(x) = x(x - l),$$

тогда

$$\varphi(x) = 2a(x) + (2x - l)b(x) + [q(x) + \lambda](x^2 - lx),$$

[1] Для всякого другого разбиения промежутка $(0, l)$ на более мелкие промежутки.

и, следовательно,

$$H = |2a(x) + (2x - l)b(x) + [q(x) + \lambda](x^2 - lx)|_{min}$$

в предположении, что

$$2a(x) + (2x - l)b(x) + [q(x) + \lambda](x^2 - lx) \neq 0$$

в интервале $(0, l)$.

С другой стороны

$$|\omega|_{max} = \frac{l^2}{4}.$$

Следовательно, имеем:

$$|\xi| < \frac{AM_1 + 2BM_2}{H} \frac{l^2 h^2}{48}.$$

При $h \to 0$ и $\xi \to 0$, что доказывает сходимость процесса изложенной методы.

В частности, для дифференциального уравнения

$$a(x)y'' + [q(x) + \lambda]y = f(x), \qquad a(x) > 0$$

с предельными условиями

$$y(0) = 0 \quad \text{и} \quad y(l) = 0$$

получаем оценку:

$$|\xi| < M_1 \frac{|a|_{max}}{|a|_{min}} \frac{l^2 h^2}{96},$$

в предположении, что

$$a(x) > 0, \; q(x) + \lambda \leqslant 0$$

в интервале интегрирования.[1]

[1] Можно получить оценки погрешности, исправив формулировку леммы в статье «Алгорифмы» для нахождения интеграла, принимающего данные значения на концах интервала. Вместе с тем необходимо считать $k = \pm 1$.

Там же мы имеем напечатанным дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2y}{dx^2} = f(x, y),$$

взамен уравнения

$$\frac{d^2y}{dx^2} = f(x)y \qquad f(x) > 0.$$

сверх того вместо

$$\omega = (x - x_0)^2 - l(x - x_0),$$

где l длина промежутка интегрирования, напечатано

$$\omega = (x - x_0)^2.$$

В соответствии с изложенным полученная в статье «Алгорифмы» оценка

$$|\xi| < \eta + \frac{h^2 M}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}(a - x_0)^2$$

В качестве примера на нахождение характеристических чисел рассмотрим дифференциальное уравнение

$$y'' + k^2 y = 0, \qquad 0 \leqslant x \leqslant l$$

с предельными условиями

$$y(0) = 0,\; y(l) = 0.$$

Имеем:

$$A_{i+1} = 1,\; B_i = k^2 h^2 - 2 = -m,\; C_{i-1} = 1,\; \lambda = k^2,$$

$$\Delta(\lambda) = \begin{vmatrix} -m & 1 & 0 & 0 \dots & 0 & 0 \\ 1 & -m & 1 & 0 \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -m & 1 \dots & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 \dots & -m & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \dots & 1 & -m \end{vmatrix}$$

Разложение полученного определителя дает нам полином степени $n-1$ относительно m. Так как определитель симметрический, — такой полином, как известно, обратится в нуль только при $n-1$ вещественных значениях m. Пусть эти значения есть

$$m_1,\; m_2,\; \dots,\; m_{n-1},$$

тогда характеристические числа должны быть вида

$$(59) \qquad k_r^2 = \frac{(2 - m_r)\, n^2}{l^2}. \qquad (r = 1, 2, \dots, n-1)$$

Обозначим определитель $\Delta(\lambda)$ через D_{n-1}. Без труда усматриваем, что

$$D_{n-1} = -mD_{n-2} - D_{n-3}.$$

Полагая

$$n = 3, 4, \dots, n-1$$

и замечая, что

$$D_1 = -m,\; D_2 = m^2 - 1,$$

должна быть изменена на такую:

$$|\xi| < \frac{h^2 M}{1\cdot 2\cdot 3\cdot 4}\, \frac{(a - x_0)^2}{4}$$

в предположении, что $\xi = 0$ на концах интервала.

Как показывает подсчет (аналогичный § 2), оценка погрешности для уравнения

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = f(x, y)$$

с соответствующими начальными значениями должна иметь иной коэффициент при h^2.

находим:

$$D_3 = m(2 - m^2),$$
$$D_4 = m^4 - 3m^2 + 1,$$
$$D_5 = -m(m^4 - 4m^2 + 3),$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Если, например, промежуток $(0, l)$ разделить на $n = 10$ равных частей, то легко убедиться (отыскав D_9), что для определения приближенных значений характеристических чисел, достаточно решить уравнение

$$m^8 - 8m^6 + 21m^4 - 20m^2 + 5 = 0.$$

Однако вычисление корней уравнения

$$D_{n-1} = 0$$

чрезвычайно упрощается путем решения разностного уравнения:

$$D_{n-1} + mD_{n-2} + D_{n-3} = 0.$$

Имеем:

$$D_{n-1} = C_1 \alpha_1^{n-1} + C_2 \alpha_2^{n-1},$$

где α_1 и α_2 корни квадратного уравнения

(60) $$\alpha^2 + m\alpha + 1 = 0,$$

а C_1 и C_2 произвольные постоянные.

Для определения C_1 и C_2 имеем систему уравнений:

$$C_1 \alpha_1 + C_2 \alpha_2 = -m,$$
$$C_1 \alpha_1^2 + C_2 \alpha_2^2 = m^2 - 1.$$

Мы получим нужные значения

$$C_1 = \frac{\alpha_1}{\alpha_1 - \alpha_2}, \quad C_2 = -\frac{\alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2}$$

установив между α_1 и α_2 соотношения

$$\frac{\alpha_1^2 - \alpha_2^2}{\alpha_1 - \alpha_2} = -m, \quad \frac{\alpha_1^3 - \alpha_2^3}{\alpha_1 - \alpha_2} = m^2 - 1,$$

воспользовавшись зависимостью между коэффициентами уравнения (60) и его корнями.

Таким образом мы имеем

$$D_{n-1} = \frac{\alpha_1^n - \alpha_2^n}{\alpha_1 - \alpha_2},$$

где

$$\alpha_1 = -\frac{m}{2} + \sqrt{\frac{m^2}{4} - 1}, \quad \alpha_2 = -\frac{m}{2} - \sqrt{\frac{m^2}{4} - 1}.$$

Пусть

$$h < \frac{\sqrt{2}}{k_r}.$$

Из соотношения (59) усматриваем, что

$$0 < m_r < 2.$$

Вычисление, нужное для действительного определения корней, можно упростить, пользуясь обозначением:

$$m = 2\cos\varphi$$

предполагая, что

$$m \neq 2.$$

В том частном случае, когда $m = 2$ характеристическое число $k^2 = 0$. Во всех остальных случаях, когда $m \neq 2$, характеристические числа нетрудно получить, решая уравнение

$$\alpha_1^{\ n} - \alpha_2^{\ n} = 0$$

относительно m. Это уравнение после преобразования с помощью формулы Моавра принимает следующий вид:

$$\sin n\varphi = 0.$$

Таким образом при всяком $\nu = 1, 2, \ldots, n-1$ мы имеем:

$$m_\nu = 2\cos\frac{\nu\pi}{n}.$$

Из только что проделанных нами вычислений следует, что если промежуток интегрирования разбить на n равных частичных промежутков, то приближенные значения первых $n-1$ характеристических чисел доставляются формулой:

$$k_\nu^{\ 2} = \frac{4n^2}{l^2}\sin^2\frac{\nu\pi}{2n}. \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, n-1)$$

С помощью предельного перехода для всякого целого числа ν получается

$$\lim_{n\to\infty}\frac{4n^2}{l^2}\sin^2\frac{\nu\pi}{2n} = \frac{\nu^2\pi^2}{l^2} \qquad (\nu = 1, 2, 3, \ldots)$$

и точные значения первых ν характеристических чисел нашей задачи есть:

$$\frac{\pi^2}{l^2}, \quad \frac{(2\pi)^2}{l^2}, \quad \frac{(3\pi)^2}{l^2}, \ldots.$$

Не лишено интереса проследить картину приближения, например, наименьшего характеристического числа к своему точному значению, в зависимости от числа делений промежутка интегрирования. Имеем:

Число делений	$k^2 l^2$ приближенное	$k^2 l^2$ точное
10	9.7881	9.8696
20	9.8496	
30	9.8621	
40	9.8643	
50	9.8659	
60	9.8696	

Ошибка в определении наименьшего характеристического числа k^2 при делении промежутка интегрирования на 10 равных частей не превосходит 1%. Точность вполне достаточная для практических приложений.

§ 7. **Численное решение дифференциальных уравнений по значениям интеграла на двух характеристиках различных систем.** Рассмотрим линейное дифференциальное уравнение гиперболического типа:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = a(x, y)\frac{\partial u}{\partial x} + b(x, y)\frac{\partial u}{\partial y} + c(x, y)u + f(x, y), \tag{61}$$

где a, b, c и f — непрерывные функции точки.

Пусть область изменения переменных x, y есть прямоугольник A, ограниченный прямыми

$$x = 0, \ x = \alpha, \ y = 0, \ y = \beta.$$

Пусть ищется решение уравнения (61), удовлетворяющее условиям:

$$u(x, 0) = \varphi(x), \ u(0, y) = \psi(y)$$

причем

$$\varphi(0) = \psi(0).$$

$\varphi(x)$ и $\psi(y)$ соответственно будем предполагать непрерывными в интервалах $(0, \alpha)$ и $(0, \beta)$.

Уравнение (61) с соответствующими предельными условиями можно заменить двухмерным интегральным уравнением второго рода типа Вольтерра и вопрос численного интегрирования данного уравнения свести к численному решению полученного интегрального уравнения.

Итак, в общем случае приближенное решение данного дифференциального уравнения приводится к приближенному решению интегрального уравнения вида:

$$\Phi(x, y) = F(x, y) + \lambda \int_0^x A(x, y; \xi)\Phi(\xi, y)\,d\xi + \tau \int_0^y B(x, y; \eta)\Phi(x, \eta)\,d\eta +$$

$$+ \gamma \int_0^x \int_0^y C(x, y; \xi, \eta)\Phi(\xi, \eta)]d\xi\,d\eta.$$

Составим квадратную сетку с помощью прямых:

$$x = ih, \; y = kh \qquad \left(i = 0, 1, \ldots, \frac{\alpha}{h}; \quad k = 0, 1, \ldots, \frac{\beta}{h}\right),$$

где h сторона клеточки, а $\frac{\alpha}{h}$ и $\frac{\beta}{h}$ целые числа.

При посредстве соответствующе выбранной формулы механических квадратур, можно отыскать численные значения функции $\Phi(x, y)$ в узлах сетки, что дает возможность представить решение данной задачи в виде некоторой таблицы. Изложенный способ требует большого количества вычислительной работы.

В целях сокращения затрачиваемого труда и времени целесообразнее поступить следующим образом: с помощью численного решения интегрального уравнения, соответствующего данной задаче с ее предельными условиями, найти значения искомого интеграла в точках сетки, лежащих на прямых $x = h$ и $y = h$, и дальнейшие вычисления исполнять, заменяя данное дифференциальное уравнение уравнением в конечных разностях, с последующим решением разностного уравнения.

Так, например, пусть ищется решение дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = 1 - xy - e^x + u,$$

удовлетворяющее предельным условиям:

$$u(x, 0) = e^x, \;\; u(0, y) = 1.$$

Пусть

$$\alpha = \beta = 0.5,$$

а

$$h = 0.1.$$

Данное дифференциальное уравнение, с соответствующими предельными условиями, является, очевидно, эквивалентной интегральному уравнению:

$$u(x, y) = e^x + xy - \frac{x^2 y^2}{4} - ye^x + y + \int_0^x \int_0^y u(\xi, \eta)\,d\xi\,d\eta.$$

Условимся обозначать значение $u(x, y)$ в узле сетки (i, k) через u_{ik}, а значение

$$\varphi(x) = e^x + xy - \frac{x^2 y^2}{4} - ye^x + y$$

в той же точке сетки через φ_{ik}.

Если

$$\int_0^x \int_0^y u(\xi, \eta)\, d\xi d\eta$$

вычислять, применяя последовательно формулы трапеций и Симпсона, мы придем к результату вида:

$$u_{11} = \frac{\varphi_{11} + \frac{h^2}{4}[u_{00} + u_{10} + u_{01}]}{1 - \frac{h^2}{4}},$$

$$u_{21} = \frac{\varphi_{21} + \frac{h^2}{6}[u_{00} + u_{01} + 4(u_{10} + u_{11}) + u_{20}]}{1 - \frac{h^2}{6}},$$

и т. д. Аналогично находим u_{1k}. Погрешность таким образом полученных значений

$$u_{i,1},\ u_{1,k} \qquad (i = 1, 2, \ldots, 5;\ k = 1, 2, \ldots, 5)$$

пропорциональна (приблизительно) h^3.

Дальнейшие вычисления могут быть исполнены с помощью формулы:

$$u_{i+1,k+1} = u_{i-1,k+1} + u_{i+1,k-1} - u_{i-1,k-1} + 4h^2[1 - ikh^2 - e^{ih} + u_{ik}].$$

Окончательный результат представится в виде таблицы такого вида:

0.5	1.	1.15521	1.32140	1.49990	1.69183	1.89876
0.4	1.	1.14521	1.30140	1.46990	1.65182	1.84876
0.3	1.	1.13520	1.28140	1.43989	1.61183	1.79875
0.2	1.	1.12519	1.26140	1.40988	1.57182	1.74874
0.1	1.	1.11518	1.24140	1.37987	1.53183	1.69873
$y = 0$	1.	1.10517	1.22140	1.34986	1.49182	1.64872
	$x = 0$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

Перейдем к оценке погрешности предложенного способа решения.

Пусть ищется решение дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = f(x, y) + a(x, y)u \tag{62}$$

удовлетворяющее предельным условиям:

$$u(x, 0) = \varphi(x), \ u(0, y) = \psi(y)$$

причем

$$\varphi(0) = \psi(0).$$

Пусть с помощью соответствующего интегрального уравнения имеем вычисленными

$$u_{i1}, \ u_{1k}, \qquad \left(i = 1, 2, \ldots, \frac{\alpha}{h}; \quad k = 1, 2, \ldots, \frac{\beta}{h}\right)$$

где $\frac{\alpha}{h}$ и $\frac{\beta}{h}$ целые числа.

Обозначим предельную абсолютную погрешность этих вычислений через δ.

Путем замены дифференциального уравнения (62) уравнением в конечных разностях, мы имеем:

$$(63) \qquad \frac{u_{i+1,k+1} + u_{i-1,k-1} - u_{i-1,k+1} - u_{i+1,k-1}}{4h^2} = f_{ik} + a_{ik}u_{ik} + \varepsilon_{ik},$$

где ε_{ik} стремится к нулю вместе с h.

Если h достаточно мало, то, пренебрегая величиной ε_{ik}, получаем приближенную зависимость:

$$(64) \qquad \frac{U_{i+1,k+1} + U_{i-1,k-1} - U_{i-1,k+1} - U_{i+1,k-1}}{4h^2} = f_{ik} + a_{ik}U_{ik},$$

где U_{ik} обозначает приближенное значение u_{ik}.

Вычитая (64) из (63), мы находим:

$$(65) \qquad \xi_{i+1,k+1} - \xi_{i+1,k-1} = \xi_{i-1,k+1} - \xi_{i-1,k-1} + 4h^2 a_{ik}\xi_{ik} + 4h^2\varepsilon_{ik},$$

где ξ_{ik} — погрешность в точке сетки (ik).

Обозначим через σ сколь угодно малое положительное число. Пусть M обозначает точную верхнюю границу абсолютных значений чисел $4a_{ik}$ в области четыреугольника A, ограниченного прямыми:

$$x = 0, \ x = \alpha, \ y = 0, \ y = \beta.$$

Можно h выбрать столь малым, что для всяких значений $i \geqslant \frac{\alpha}{h}$ и $k \geqslant \frac{\beta}{h}$[1]

$$|\varepsilon_{ik}| < \frac{\sigma}{4}.$$

В этом случае для всяких значений i и k мы имеем:

$$|\xi_{i+1,k+1} - \xi_{i+1,k-1}| < |\xi_{i-1,k+1} - \xi_{i-1,k-1}| + Mh^2|\xi_{ik}| + h^2\sigma.$$

[1] Для всякой другой сетки с длиной стороны квадратика $< h$.

Полагая последовательно

$$i = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

мы убеждаемся, что

$$|\xi_{2\nu,\,k+1} - \xi_{2\nu,\,k-1}| < |\xi_{0,\,k+1} - \xi_{0,\,k-1}| + Mh^2 \sum_{r=1}^{\nu} |\xi_{2r-1,\,k}| + \nu h^2 \sigma$$

$$|\xi_{2\nu+1,\,k+1} - \xi_{2\nu+1,\,k-1}| < |\xi_{1,\,k+1} - \xi_{1,\,k-1}| + Mh^2 \sum_{r=1}^{\nu} |\xi_{2r,\,k}| + \nu h^2 \sigma.$$

Обозначим предельную погрешность величин

$$|\xi_{0,k+1} - \xi_{0,k-1}|, \quad |\xi_{1,k+1} - \xi_{1,k-1}|, \qquad \left(k = 0,\ 1,\ \ldots,\ \frac{\beta}{h}\right)$$

через μ. Пусть еще δ_k обозначает верхнюю границу последовательности:

$$|\xi_{2k}|, \quad |\xi_{3k}|, \ldots, \quad \left|\xi_{\frac{\alpha}{h},\,k}\right| \qquad \left(k = 0,\ 1,\ \ldots\right),$$

Будем иметь:

$$|\xi_{i,\,k+1}| < \delta_{k-1} + \frac{M\alpha h}{2}\delta_k + \frac{\alpha\sigma h}{2} + \mu.$$

Полагая последовательно

$$k = 1,\ 2,\ \ldots,\ \frac{\beta}{h},$$

с помощью неравенств

$$\delta_0 \leqslant \delta, \quad \delta_1 \leqslant \delta$$

без труда находим, что:

$$|\xi_{ik}| < \left(1 + \frac{M\alpha h}{2}\right)^{k-1}\left(\delta + \frac{\alpha\sigma h + 2\mu}{M\alpha h}\right) - \frac{\alpha\sigma h + 2\mu}{M\alpha h}.$$

$$\left(i = 0,\ 1,\ \ldots,\ \frac{\alpha}{h}; \quad k = 2,\ 3,\ \ldots,\ \frac{\beta}{h}\right).$$

Для всякого значения числа $k \geqslant 1$ мы имеем:

$$\left(1 + \frac{M\alpha h}{2}\right)^{k-1} < \left(1 + \frac{M\alpha h}{2}\right)^{k} < e^{\frac{M\alpha\beta}{2}}.$$

Это неравенство влечет за собой неравенство:

$$|\xi_{ik}| < e^{\frac{M\alpha\beta}{2}}\left(\delta + \frac{\alpha\sigma h + 2\mu}{M\alpha h}\right) - \frac{\alpha\sigma h + 2\mu}{M\alpha h}. \tag{66}$$

Значения u_{1k} и u_{i1} доставляются решением соответствующего интегрального уравнения с погрешностью, по крайней мере, третьего порядка малости относительно h. Если предположить, что ошибки значений начальных u_{0k} и u_{i0} не ниже

третьего порядка малости относительно h, то можно ожидать, что величины δ и μ имеют третий или высший порядок малости относительно h.

Пусть δ и μ вместе с h стремятся к нулю, тогда

$$\lim_{h\to 0} \xi_{ik} = 0,$$

и изложенная нами метода сходится.

Мы будем искать удобное для оценки выражение. При этом мы можем освободить оценку (66) от σ, вводя предположение о том, что производные функции $u(x, y)$ до четвертого порядка включительно ограничены в области A. Это позволит нам установить порядок малости ξ_{ik} относительно h.

Формула Тайлора доставляет:

$$u_{i+1,k+1} + u_{i-1,k-1} = 2u_{ik} + \left(\frac{\partial}{\partial x} h + \frac{\partial}{\partial y} h\right)^{(2)} u_{ik} + R_1 + R_2,$$

$$u_{i+1,k-1} + u_{i-1,k+1} = 2u_{ik} + \left(\frac{\partial}{\partial x} h - \frac{\partial}{\partial y} h\right)^{(2)} u_{ik} + R_3 + R_4,$$

где, например,

$$R_1 = \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial}{\partial x} h + \frac{\partial}{\partial y} h\right)^{(4)} u_{i+\theta,k+\theta}, \qquad 0 < \theta < 1.$$

Отсюда

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = \frac{u_{i+1,k+1} + u_{i-1,k-1} - u_{i+1,k-1} - u_{i-1,k+1}}{4h^2} - \frac{R_1 + R_2 - R_3 - R_4}{4h^2}.$$

В силу ограниченности производных 4-го порядка от функции $u(x, y)$ в интересующей нас области, можно указать положительную постоянную M_1 с таким свойством, что

67) $$\left|\frac{R_1 + R_2 - R_3 - R_4}{4h^2}\right| < M_1 h^2.$$

Неравенства (66) и (67) позволяют написать:

(68) $$|\xi_{ik}| < Nh^2,$$

где N некоторое положительное число, не зависящее ни от h, ни от k.

Из неравенства (68) следует, что погрешность $|\xi_{ik}|$ сама должна быть бесконечно малою, по крайней мере, 2-го порядка малости относительно h.

Наконец приближенное решение дифференциального уравнения (61) может быть выполнено с помощью методы последовательных приближений. Так, например, если ищется интеграл дифференциального уравнения

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = f\left(x, y, u, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}\right),$$

удовлетворяющий предельным условиям

$$u(x,\ 0)=\varphi(x), \quad u(0,\ y)=\psi(y)$$

причем

$$\varphi(0)=\psi(0),$$

то пишем:

$$u(x,\ y)=u(x,\ 0)+u(0,\ y)-u(0,\ 0)+$$

$$+\int_0^x d\xi \int_0^y f\left[\xi,\ \eta,\ u(\xi,\ \eta),\quad \frac{\partial u(\xi,\ \eta)}{\partial \xi},\quad \frac{\partial u(\xi,\ \eta)}{\partial \eta}\right]d\eta,$$

$$\frac{\partial u(x,\ y)}{\partial x}=\frac{\partial u(x,\ 0)}{\partial x}+\int_0^y f\left[x,\ \eta,\ u(x,\ \eta),\ \frac{\partial u(x,\ \eta)}{\partial x},\quad \frac{\partial u(x,\ \eta)}{\partial \eta}\right]d\eta,$$

$$\frac{\partial u(x,\ y)}{\partial y}=\frac{\partial u(0,\ y)}{\partial y}+\int_0^x f\left[\xi,\ y,\ u(\xi,\ y),\ \frac{\partial u(\xi,\ y)}{\partial \xi},\quad \frac{\partial u(\xi,\ y)}{\partial y}\right]d\xi,$$

и намечаем следующий план решения.[1] За исходное приближенное значение интеграла мы возьмем

$$u_0(x,\ y)=u(x,\ 0)+u(0,\ y)-u(0,\ 0),$$

затем полагаем в общем случае

$$u_n(x,\ y)=u_0(x,\ y)+\int_0^x d\xi \int_0^y f\left[\xi,\ \eta,\ u_{n-1}(\xi,\ \eta),\quad \frac{\partial u_{n-1}}{\partial \xi},\quad \frac{\partial u_{n-1}}{\partial \eta}\right]d\eta,$$

$$\frac{\partial u_n(x,\ y)}{\partial x}=\frac{\partial u_0(x,\ y)}{\partial x}+\int_0^y f\left[x,\ \eta,\ u_{n-1}(x,\ \eta),\quad \frac{\partial u_{n-1}}{\partial x},\quad \frac{\partial u_{n-1}}{\partial \eta}\right]d\eta,$$

$$\frac{\partial u_n(x,\ y)}{\partial y}=\frac{\partial u_0(x,\ y)}{\partial y}+\int_0^x f\left[\xi,\ y,\ u_{n-1}(\xi,\ y),\quad \frac{\partial u_{n-1}}{\partial \xi},\quad \frac{\partial u_{n-1}}{\partial y}\right]d\xi.$$

[1] О доказательстве сходимости процесса см. статью M. R. J. H. Germay: «Sur une extension des théorèmes de Lindelof et de Poincaré à certaines équations aux dérivées partielles». Mathesis, Recueil Mathématique etc., t. XLII, 1933, p. 344—350.

Относительно функции $f\left(x,\ y,\ u,\ \frac{\partial u}{\partial x},\ \frac{\partial u}{\partial y}\right)$ автор делает следующее предположение: эта функция непрерывна в области D, определяемой неравенствами:

$$0 \leqslant x \leqslant \alpha, \quad 0 \leqslant y \leqslant \beta, \quad |u| \leqslant H, \quad \left|\frac{\partial u}{\partial x}\right| \leqslant P, \quad \left|\frac{\partial u}{\partial y}\right| \leqslant Q,$$

где α, β, H, P, Q — некоторые положительные числа. Кроме того, в этой области функция $f\left(x,\ y,\ u,\ \frac{\partial u}{\partial x},\ \frac{\partial u}{\partial y}\right)$ удовлетворяет условию Липшица относительно u, $\frac{\partial u}{\partial x}$, $\frac{\partial u}{\partial y}$.

Так, например, если для рассмотренного в этом параграфе дифференциального уравнения

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} = 1 - xy - e^x + u,$$

в качестве исходного приближения принять

$$u_0 = e^x,$$

то получится:

$$u_1 \simeq e^x + xy - \frac{x^2 y^2}{4}$$

$$u_2 \simeq e^x + xy - \frac{x^3 y^3}{36}$$

$$u_3 \simeq e^x + xy - \frac{x^4 y^4}{576}$$

. . . .

Процесс будем продолжать до тех пор, пока два последовательных приближения не будут совпадать в пределах точности вычисления.

В виду того, что

$$|u_3 - u_2| \leqslant \frac{x^3 y^3}{36} + \frac{x^4 y^4}{576},$$

то всюду внутри интересующего нас квадрата

$$|u_3 - u_2| < 0.0005,$$

и окончательно имеем:

$$u \simeq e^x + xy - \frac{x^4 y^4}{3^2 4^3}.$$

Математический институт
Академии Наук СССР
им. В. А. Стеклова
Ленинград
15 I 1935.

CH. E. MIKELADZE. DE LA RÉSOLUTION NUMÉRIQUE DES ÉQUATIONS INTÉGRALES

RÉSUMÉ

Considérons l'équation intégrale linéaire de Volterra du 2-me genre:

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^x k(x, s)\varphi(s)\,ds + f(x).$$

Soit $k(x, s)$ un noyau continu par rapport à x et s pour

$$a \leqslant x \leqslant b, \quad a \leqslant s \leqslant b.$$

Soit le membre libre $f(x)$ également continu pour $a \leqslant x \leqslant b$. Soit encore h un nombre positif assez petit.

Partageons l'intervalle (a, b) en n intervalles égaux par des points intermédiaires aux abscisses

$$a+h, \ a+2h, \ldots, \ a+(n-1)h.$$

Ceci fait, posons

$$f_n = f(a+nh), \quad \varphi_m = \varphi(a+mh), \quad k_{nm} = k[a+nh, \ a+mh].$$

Au moyen d'une formule de quadrature mécanique convenablement choisie nous obtenons

$$\varphi_n = f_n + \lambda h \sum_{m=0}^{n} A_m k_{nm} \varphi_m + \lambda O(h^l),$$

où $O(h^l)$ est le membre résiduel de la formule des quadratures mécaniques.

En négligeant la grandeur $\lambda O(h^l)$, nous pourrons d'après les valeurs de

$$\varphi_0, \ \varphi_1, \ldots, \ \varphi_{k-1}$$

calculer la valeur approchée de φ_k, d'après celles de $\varphi_0, \varphi_1, \ldots, \varphi_k$ la valeur approchée de φ_{k+1} etc.

Le processus est convergent et en admettant que les valeurs de f_n et de k_{nm} se trouvent calculées avec une erreur d'ordre de petitesse l-me, au moins, par rapport à h et que le membre résiduel de la formule des quadratures mécaniques est également de l-me ordre en h, l'erreur de l'algorithme proposé ne sera pas d'ordre inférieur à l par rapport à h.

La méthode est également applicable à la résolution numérique d'équations intégrales à deux dimensions et d'équations intégrales non linéaires de la forme de:

$$\Phi[x, \varphi(x)] = f(x) + \lambda \int_a^x F[x, s, \varphi(s)]\, ds.$$

Les algorithmes de résolution d'équations intégrales permettent d'intégrer numériquement l'équation différentielle

(1) $$y^{(n)} = f(x, y, y', \ldots, y^{(n-2)}).$$

L'intégrale de l'équation (1), déterminée par les valeurs initiales

(2) $$y = y_0, \ y' = y_0', \ldots, \ y^{(n-1)} = y_0^{(n-1)}$$

pour $x = x_0$ s'obtient à l'aide des formules:

$$Y_i^{(n-\mu)} \approx h \sum_{n=0}^{i=1} A_m \frac{[(i-m)h]^{\mu-1}}{(\mu-1)!} Y_m^{(n)} + \sum_{\nu=1}^{\mu} \frac{(ih)^{\mu-\nu}}{(\mu-\nu)!} Y_0^{(\mu-\nu)} \quad (\mu = 2, 3, \ldots, n; \ i \geqslant 1)$$

$$Y_i^{(n)} \approx f(x_i, \ Y_i, \ Y_i', \ldots, \ Y_i^{(n-1)}),$$

ou $Y_i^{(n-\mu)}$ est la valeur approchée de $y_i^{(n-\mu)}$ pour $x_i = x_0 + ih$.

Soit la fonction $f(x, y, y', \ldots, y^{(n-2)})$ continue pour n'importe quel système de valeurs des variables $x, y, y', \ldots, y^{(n-2)}$ dans le domaine D, pour $x_0 \leqslant x \leqslant a$ et admet-

tant des dérivées $\frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial y'}, \ldots, \frac{\partial f}{\partial y^{(n-2)}}$ qui dans les mêmes conditions restent en valeur absolue au-dessous d'un certain nombre déterminé.

En admettant que l'erreur des valeurs initiales de (2) n'est pas au-dessous de l'ordre de petitesse l-me en h, la méthode sera convergente et l'erreur de l'algorithme sera de l'ordre l-me ou supérieur de petitesse en h.

A l'aide de nos algorithmes peuvent être trouvés les nombres caractéristiques et fondamentaux des fonctions de l'équation

$$a(x)\,y'' + b(x)\,y' + [\lambda\rho(x) - q(x)]y = 0 \qquad (a(x) \neq 0) \tag{3}$$

avec les conditions aux limites:

$$y(0) = 0, \quad y(l) = 0.$$

Les fonctions $a(x)$, $b(x)$, $\rho(x)$ et $q(x)$ sont supposées continues dans l'intervalle $(0, l)$.

En effet, ramenant l'équation différentielle donnée à une équation intégrale et résolvant approximativement l'équation intégrale obtenue, à l'aide de la relation

$$y(x) = xy_0' + \int_0^x (x - s)\,y''(s)\,ds$$

nous trouvons

$$y(h),\ y(2h), \ldots,\ y(l) \tag{4}$$

avec une exactitude au facteur y_0' près. Pour que la solution (4) soit la solution cherchée, il est nécessaire de fixer les valeurs de λ de façon à ce que $y(l) = 0$.

Cette condition donne une certaine équation par rapport à λ. Les racines de l'équation obtenue peuvent être adoptées pour valeurs approchées des nombres caractéristiques du problème. Les valeurs de y_0' correspondant aux nombres caractéristiques peuvent être trouvées en se basant sur la condition

$$\int_0^l \rho y^2\,dx = 1.$$

Ainsi, par exemple, pour déterminer les nombres caractéristiques de l'équation différentielle

$$y'' + k^2 y = 0$$

aves les conditions aux limites

$$y(0) = 0, \quad y(l) = 0$$

en effectuant l'intégration à l'aide de la formule d'Euler-Maclaurin, selon la division de l en 2, 3, 4 ou 5 parties, nous arrivons à la nécessité de résoudre l'une des équations:

$$m = 0, \quad m^2 - 1 = 0, \quad m(m^2 - 1) = 0, \quad m^4 - 3m^2 + 1 = 0,$$

où

$$m = 2 - \frac{k^2h^2}{1 + \frac{k^2h^2}{12}}, \qquad h = \frac{l}{n}. \qquad (n = 2, 3, 4, 5)$$

Les résultats du calcul de la valeur minima de k^2 se présentent comme suit:

Nombre de divisions	2	3	4	5
$k^2 l^2$	9.6	9.82	9.85	9.86

20*

La valeur de k^2 est de $\frac{9.87}{l^2}$.

Les nombres caractéristiques du problème (3) peuvent être trouvés aussi à l'aide d'un procédé aux différences.

Admettons que les fonctions $a(x)$, $b(x)$, $q(x)$, $\rho(x)$, $y(x)$ adoptent pour $x = ih$ les valeurs correspondantes:

$$a_i,\ b_i,\ q_i,\ \rho_i,\ y_i.$$

Remplaçons (3) par une équation aux différences finies, pour chaque valeur de

$$i = 1, 2, \ldots, n-1,$$

nous aurons:

$$\left(a_i + \frac{h}{2}b_i\right)y_{i+1} + \left(a_i - \frac{h}{2}b_i\right)y_{i-1} - [2a_i + (q_i - \lambda\rho_i)h^2]y_i = 0. \tag{5}$$

Soit

$$a_i + \frac{h}{2}b_i = A_{i+1}, \quad -2a_i - (q_i - \lambda\rho_i)h^2 = D_i, \quad a_i - \frac{hb_i}{2} = C_{i-1}, \quad nh = l.$$

Le système (5) offre une solution différente de zéro au cas où

$$\begin{vmatrix} D_1 & A_2 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ C_1 & D_2 & A_3 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ 0 & C_2 & D_3 & A_4 & \ldots & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & D_{n-2} & A_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & C_{n-2} & D_{n-1} \end{vmatrix} = 0.$$

Il est évident que pour déterminer les nombres caractéristiques, il suffit de résoudre l'équation obtenue par rapport aux λ.

Ainsi, par exemple, pour l'équation

$$y'' + k^2 y = 0$$

avec les conditions aux limites $y(0) = 0$, $y(l) = 0$ on obtient

$$k_\nu^2 \simeq \frac{4n^2}{l^2}\sin^2\frac{\nu\pi}{2n}, \qquad (\nu = 1, 2, \ldots, n-1)$$

et, en passant à la limite ($n \to \infty$):

$$k_\nu^2 = \frac{\nu^2\pi^2}{l^2}.$$

La méthode est applicable également pour déterminer les nombres caractéristiques de l'équation différentielle

$$a(x)\,y^{\mathrm{IV}} + b(x)\,y^{\mathrm{III}} + c(x)\,y^{\mathrm{II}} - \gamma q(x)\,y = 0, \qquad a(x) > 0,$$

avec les conditions aux limites correspondantes.

Notons, pour terminer, que les algorithmes proposés permettent la résolution numérique d'équations différentielles linéaires de type hyperbolique:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial y} = a(x, y)\frac{\partial u}{\partial x} + b(x, y)\frac{\partial u}{\partial y} + c(x, y)\,u + f(x, y),$$

d'après les valeurs de l'intégrale pour deux caractéristiques de systèmes différents.

Institut Mathématique W. Stekloff
de l'Académie des Sciences
de l'URSS.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1935
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS
Classe des sciences mathématiques et naturelles
Отделение математических и естественных наук

ГРАНИЧНАЯ ЗАДАЧА ТЕОРИИ ФУНКЦИЙ

Н. И. ПРИВАЛОВА

(*Представлено академиком* **Н. Н. Лузиным**)

Известно, что если функция $v(z)$, субгармоническая в круге $|z| < 1$, удовлетворяет условию

$$\int_0^{2\pi} v^+(\rho e^{i\theta})\,d\theta = O(1), \quad (1$$

то она стремится по всем некасательным путям к определенному конечному пределу почти для всякой точки окружности $|z| = 1$.* В настоящей статье мы докажем более общее предложение: функция $v(z)$, субгармоническая в секторе

$$\alpha < \theta < \beta, \quad |z| < 1,$$

удовлетворяющая условию

$$\int_\alpha^{\beta} v^+(\rho e^{i\theta})\,d\theta = O(1), \quad (2)$$

стремится по всем некасательным путям к определенному конечному пределу почти для всякой точки дуги $(e^{i\alpha}, e^{i\beta})$ окружности $|z| = 1$. Предварительно установим следующую лемму: Дана функция $v(z)$, субгармоническая в односвязной области D, ограниченной спрямляемым контуром C. Если существует гармоническая мажоранта для функции $v^+(z)$ в области D, то $v(z)$ стремится по всем некасательным путям к определенному конечному пределу почти во всякой точке контура C.

В нашей статье, напечатанной в Математическом сборнике (т. 41, 4), мы указали, что при условии леммы данная функция $v(z)$ представима в виде суммы субгармонической отрицательной функции $v_1(z)$ и положительной гармонической функции $u(z)$: $v(z) = v_1(z) + u(z)$. Так как гармоническая положительная функция $u(z)$ стремится по всем некасательным путям к определенному конечному пределу почти всюду на контуре C, то утверждение леммы приводится к дока-

* Привалов. Мат. сб., т. 41, вып. 1 и 4; Littlewood. Proc. of the L. M. S., ser. 2, vol. 28.

зательству того же положения относительно отрицательной субгармонической функции $v_1(z)$. Выполнив конформное преобразование $\zeta = \zeta(z)$ области D на единичный круг $|\zeta| < 1$, мы получим функцию

$$V_1(\zeta) = v_1(z)$$

субгармоническую и отрицательную в этом круге.

Так как функция $V_1(\zeta)$, очевидно, удовлетворяет условию (1), то она стремится к определенному конечному пределу по всем некасательным путям почти во всякой точке окружности $|\zeta| = 1$.

Возвращаясь к первоначальной функции $v_1(z)$, мы видим, что эта последняя также стремится к определенным конечным предельным значениям по всем некасательным путям почти всюду на контуре C.

Установив лемму, вернемся к нашей задаче. Согласно условию задачи существует двойной интеграл

$$\int_0^1 \int_\alpha^\beta v^+(\rho e^{i\theta})\, d\rho d\theta.$$

Следовательно почти для всех θ, $\alpha \leqslant \theta \leqslant \beta$, существует

$$\int_0^1 v^+(\rho e^{i\theta})\, d\rho.$$

Поэтому, не уменьшая общности задачи, можно считать интегралы

$$\int_0^1 v^+(\rho e^{i\alpha})\, d\rho \quad \text{и} \quad \int_0^1 v^+(\rho e^{i\beta})\, d\rho$$

конечными.

Выполняя преобразование

$$z = e^{i\alpha} \cdot z_1^{\frac{\beta-\alpha}{\pi}},$$

мы получим функцию $V(z_1) = v(z)$, субгармоническую в верхнем единичном полукруге, удовлетворяющую условиям:

$$\int_0^\pi V^+(\rho_1 e^{i\theta_1})\, d\theta_1 = O(1), \quad \int_{-1}^{+1} V^+(x_1)\, dx_1 < +\infty.$$

Наша задача, очевидно, будет решена, если мы покажем, что преобразованная функция $V(z_1)$ стремится к определенному конечному пределу по всем некасательным путям почти для всякой точки полуокружности $0 \leqslant \theta_1 \leqslant \pi$, $\rho_1 = 1$. В силу леммы для этого достаточно обнаружить, что функция $V^+(z_1)$ имеет гармоническую мажоранту в полукруге $0 < \theta_1 < \pi$, $\rho_1 < 1$.

С этой целью рассмотрим полукруг

$$0<\theta_1<\pi, \quad \rho_1<R_1<1$$

и его функцию Грина с логарифмической особенностью при $z_1=\zeta_1$:

$$g(z_1, \zeta_1)=\ln\left|\frac{(z_1+R_1)^2(\bar{\zeta}_1-R_1)^2-(z_1-R_1)^2(\bar{\zeta}_1+R_1)^2}{(z_1+R_1)^2(\zeta_1-R_1)^2-(z_1-R_1)^2(\zeta_1+R_1)^2}\right|.$$

Наилучшая гармоническая мажоранта функции $V^+(z)$ в этом полукруге будет:

$$U_{R_1}(\zeta_1)=\frac{1}{2\pi}\int V^+(z_1)\frac{\partial g(z_1, \zeta_1)}{\partial n}ds,$$

где интегрирование распространено вдоль замкнутой границы этого полукруга.

Мы получим наилучшую гармоническую мажоранту функции $V^+(z_1)$ во всем полукруге $0<\theta_1<\pi$, $\rho_1<1$, если найдем предел функции $U_{R_1}(\zeta_1)$, когда R_1 стремится к единице. По теореме Harnack'а этот предел будет правильная гармоническая функция при условии, что $U_{R_1}\left(\frac{i}{2}\right)$ остается ограниченным для

$$R_1<1.$$

Нам остается лишь проверить выполнение только что указанного условия. Заметив, что

$$g+ih=\ln\frac{(z_1+R_1)^2(\bar{\zeta}_1-R_1)^2-(z_1-R_1)^2(\bar{\zeta}_1+R_1)^2}{(z_1+R_1)^2(\zeta_1-R_1)^2-(z_1-R_1)^2(\zeta_1+R_1)^2},$$

имеем:

$$\frac{\partial g}{\partial n}ds=-\frac{\partial h}{\partial s}ds=-\frac{1}{i}d(g+ih)=$$

$$=-\frac{2}{i}\left\{\frac{(\bar{\zeta}_1-R_1)^2(z_1+R_1)-(\bar{\zeta}_1+R_1)^2(z_1-R_1)}{(\bar{\zeta}_1-R_1)^2(z_1+R_1)^2-(\bar{\zeta}_1+R_1)^2(z_1-R_1)^2}-\right.$$

$$\left.-\frac{(\zeta_1-R_1)^2(z_1+R_1)-(\zeta_1+R_1)^2(z_1-R_1)}{(\zeta_1-R_1)^2(z_1+R_1)^2-(\zeta_1+R_1)^2(z_1-R_1)^2}\right\}dz_1.$$

Полагая здесь $\zeta_1=\frac{i}{2}$, $z_1=R_1 e^{i\theta_1}$, найдем:

$$\frac{\partial g}{\partial n}ds=\frac{8R_1(4R_1^2-1)\sin\theta_1\, d\theta_1}{(4R_1^2-1)^2+16R_1^2\cos^2\theta_1}<\frac{8R_1}{4R_1^2-1}d\theta_1,$$

так как $0\leqslant\theta_1\leqslant\pi$.

С другой стороны, полагая $\zeta_1=\frac{i}{2}$, $z_1=R_1 x_1$, получим:

$$\frac{\partial g}{\partial n}ds=\frac{4R_1(4R_1^2-1)(1-x_1^2)\,dx_1}{(4R_1^2-1)^2x_1^2+4R_1^2(x_1^2+1)^2}<\frac{4R_1^2-1}{R_1}dx_1,$$

так как $-1\leqslant x_1\leqslant+1$.

После этого будем иметь:

$$U_{R_1}\left(\frac{i}{2}\right)=\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi} V^+(R_1 e^{i\theta_1})\frac{8R_1(4R_1^2-1)\sin\theta_1}{(4R_1^2-1)^2+16R_1^2\cos^2\theta_1}\,d\theta_1+$$

$$+\frac{1}{2\pi}\int_{-1}^{1} V^+(x_1)\frac{4R_1(4R_1^2-1)(1-x_1^2)}{(4R_1^2-1)^2x_1^2+4R_1^2(x_1^2+1)^2}\,dx_1,$$

откуда заключаем:

$$U_{R_1}\left(\frac{i}{2}\right)<\frac{1}{\pi}\cdot\frac{4R_1}{4R_1^2-1}\int_0^{\pi} V^+(R_1 e^{i\theta_1})\,d\theta_1+$$

$$+\frac{1}{2\pi}\frac{4R_1^2-1}{R_1}\int_{-1}^{+1} V^+(x_1)\,dx_1,$$

что остается ограниченным при $R_1\to 1$.

Из доказанной теоремы вытекают следствия:

1°. Функция $w(z)$, супергармоническая в секторе $\alpha<\theta<\beta$, $|z|<1$, удовлетворяющая условию

$$\int_{\alpha}^{\beta} w_+(\rho e^{i\theta})\,d\theta=O(1),$$

стремится по всем некасательным путям к определенному конечному пределу почти для всякой точки дуги $(e^{i\alpha}, e^{i\beta})$ окружности $|z|=1$.

В этой формулировке мы полагаем:

$$w_+(z)=-w(z),\quad \text{если}\quad w(z)<0$$
$$\text{»}\quad =\quad 0,\quad \text{если}\quad w(z)\geqslant 0.$$

Заключение немедленно следует из доказанного предложения, полагая в нем

$v(z)=-w(z)$ и замечая, что $v^+(z)=w_+(z)$.

2. Функция $u(z)$, гармоническая в секторе $\alpha<\theta<\beta$, $|z|<1$, удовлетворяющая одному из условий

$$\int_{\alpha}^{\beta} u^+(\rho e^{i\theta})\,d\theta=O(1)$$

или

$$\int_{\alpha}^{\beta} u_+(\rho e^{i\theta})\,d\theta=O(1),$$

стремится к определенному конечному пределу почти во всякой точке дуги $(e^{i\alpha}, e^{i\beta})$ окружности $|z|=1$, тогда точка z приближается по всем некасательным путям.

Октябрь 1934.

I. PRIVALOV. SUR UN PROBLÈME LIMITE DE LA THÉORIE DES FONCTIONS

RÉSUMÉ

Le but de cette note est de démontrer la proposition suivante:

Si la fonction $v(z)$, subharmonique dans le secteur $\alpha < \theta < \beta$, $|z| < 1$, vérifie la condition

$$\int_{\alpha}^{\beta} v^{+}(\rho e^{i\theta})\, d\theta = O(1),$$

alors cette fonction admet des valeurs limites déterminées presque partout sur l'arc $(e^{i\alpha}, e^{i\beta})$ pour tous chemins non tangents.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР. 1935
BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

Classe des sciences mathématiques et naturelles

Отделение математических и естественных наук

О ПРОИЗВОДНЫХ ВСЮДУ НЕПРЕРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ КОМПЛЕКСНОГО ПЕРЕМЕННОГО

В. С. ФЕДОРОВА

(*Представлено академиком* Н. Н. Лузиным)

Введение. Изучение аналитических функций комплексного переменного z, однозначных и непрерывных на всей сфере Ω этого переменного (включая точку $z=\infty$), имеет прежде всего то важное принципиальное значение, что существенно исправляет наши обычные представления о возможном поведении аналитической функции в той области, в которой эта функция однозначна и непрерывна по условиям задачи, и также заставляет строго различать такие основные и привычные понятия, как моногенность функций (в классическом смысле этого слова) и голоморфность (регулярность) функций и, в связи с этим, отличать «аналитическое продолжение с сохранением голоморфности» от «аналитического продолжения с сохранением моногенности». При этом под моногенностью функции $f(z)$ в точке z_0 я понимаю в настоящей работе такое свойство функции $f(z)$: внутри некоторого круга (z_0, R)* функция $f(z_0)$ является однозначной, непрерывной и существует предел (конечный)

$$f'(z_0)=\lim_{z\to z_0}\frac{f(z)-f(z_0)}{z-z_0},$$

где z — переменная точка внутри круга (z_0, R), неограниченно приближающаяся к z_0 (каким угодно способом), причем значение этого предела не зависит от способа приближения z к z_0.

Из этого определения следует, что если функция $f(z)$ — моногенная во всех точках некоторого множества M, то эта функция однозначна и непрерывна в некоторой окрестности множества M, т. е. на некотором «открытом» множестве точек, содержащем внутри себя множество M.

И при таком классическом определении моногенности можно все же построить такую однозначную аналитическую функцию, для которой множество M точек ее моногенности содержит, кроме области существования функции, беско-

* Обозначаем символом (z_0, R) круг с центром в точке z_0 и радиуса R.

нечное множество точек, всюду плотное на граничном множестве области существования, причем две любые точки множества M можно соединить простой жордановой кривой, все точки которой принадлежат множеству M.* Точка $z = \infty$ находится внутри области существования функции.

В настоящей работе приводится пример, показывающий, насколько может быть своеобразным поведение однозначной аналитической функции на множестве M точек ее моногенности, по сравнению с поведением такой функции внутри ее области существования (при этом значения аналитической функции в граничных точках ее области существования определяются по непрерывности, как предельные значения аналитической функции). А именно, рассматривается такая однозначная аналитическая функция, непрерывная на всей сфере комплексного переменного (регулярная и равная нулю в бесконечности), которая равна нулю на бесконечном множестве точек, замкнутом и с конечным числом предельных точек, причем во всех точках этого множества (включая и предельные точки) функция моногенна (хотя функция не равна тождественно нулю). Кроме того, доказывается, что для некоторых счетных и замкнутых множеств всегда можно построить такие однозначные и всюду непрерывные аналитические функции, которые обращаются в нуль во всех точках этих множеств, причем предельные точки этих множеств являются точками моногенности рассматриваемых функций, а изолированные точки могут находиться внутри области существования таких функций.**

§ 1. **Вспомогательная функция.** В моей работе: «О рядах по двойным интегралам Лебега в теории аналитических функций» (Математический Сборник, том 34, 1, 1927, стр. 29—36) построена всюду непрерывная и однозначная аналитическая функция $h(z)$, определяемая выражением вида:

$$h(z) = \int\int_E \frac{\psi(\zeta)\, d\omega}{\zeta - z},$$

где E — совершенное, всюду разрывное множество точек, каждая порция которого имеет положительную поверхностную меру (причем E не содержит бесконечно удаленной точки);

ζ — любая точка множества;

z — любая точка вне E, т. е. любая точка множества $\Omega - E$;

$\psi(\zeta)$ — функция с ограниченным модулем на E;

* Об этом и о других примерах, а также об «аналитическом продолжении с сохранением моногенности» см. работы автора: «Sur la monogénéité des fonctions d'une variable complexe» (Известия Иваново-Вознесенского политехнического института, том XI, 1928 г.) и под тем же заглавием в «Annali di Matematica» (serie IV, t. VI, 1928—1929).

** Каждая из этих однозначных аналитических функций является голоморфной вне некоторого совершенного всюду разрывного множества, образующего граничное множество области существования такой функции (причем эти функции — правильные в бесконечности и непрерывные и однозначные на всей сфере комплексного переменного).

$d\omega$ — «элемент площади» (как условно говорят и в случае интеграла Лебега). При этом множество E и функция $\psi(\zeta)$ подобраны так, чтобы $h(z)$ принимала значение I в одной единственной точке ξ множества E:

$$h(\xi) = +1,$$

а во всех прочих точках имеем:

$$|h(z)| < 1; \quad |h(\zeta)| < 1,$$

если ζ не равно ξ.

Так как $\psi(\zeta)$ функция с ограниченным модулем на E, то, как известно, имеем для двух любых точек t_1 и t_2 некоторой области D, содержащей внутри себя множество E:

$$|h(t_2) - h(t_1)| < A \cdot |t_2 - t_1| \cdot \ln|t_2 - t_1| + B \cdot |t_2 - t_1|, \tag{1}$$

где A и B постоянные (для данной функции $h(z)$ и области D) (см., например, В. В. Голубев, Однозначные аналитические функции с совершенным множеством особых точек, Москва, 1916, стр. 101).

§ **2. Последовательность точек типа (N).** Назовем последовательностью точек типа (N) такую бесконечную последовательность точек

$$z_1, \ z_2, \ \ldots, \ z_n, \ \ldots$$

с одной предельной точкой ζ, для которых сходится ряд вида:

$$\sum_{i=1}^{\infty} |z_i - \zeta| \cdot \ln|z_i - \zeta|. \tag{2}$$

§ **3. О множестве значений вспомогательной функции.** Положим

$$u = h(z)$$

и рассмотрим множество U всех значений переменного u для всех значений z на сфере Ω (включая точки множества E и точку $z = \infty$). Из свойств функции $h(z)$ вытекает, что множество U содержит точку $u = +1$, а все остальные точки этого множества находятся внутри некоторой области B, заключенной (вместе со своими граничными точками, кроме точки $u = +1$) внутри круга (0.1), т. е. круга плоскости переменного u с центром в точке $u = 0$ и единичного радиуса. Можно считать область B односвязной и ограниченной замкнутой и простой жордановой кривой.

Рассмотрим на плоскости переменного z последовательность точек типа (N), находящихся в области $\Omega - E$, за исключением предельной точки, в качестве которой возьмем точку ξ (помним, что $h(\xi) = +1$).

Положим

$$h(z_k) = \alpha_k. \qquad (k = 1, 2, \ldots)$$

Точки α_k располагаются внутри области B, а их предельная (единственная) точка $u = +1$, причем из (1) и (2) следует сходимость ряда

$$\sum_{k=1}^{\infty} (1 - |\alpha_k|); \qquad (3)$$

так как

$$|h(\xi) - h(z)| > 1 - |\alpha_k|.$$

§ **4. Функция Blaschke.** Рассмотрим известную функцию *Blaschke* *

$$b(u) = \prod_{k=1}^{\infty} |\alpha_k| \cdot \frac{1 - \frac{u}{\alpha_k}}{1 - \bar{\alpha}_k \cdot u};$$

где $\bar{\alpha}_k$ — число, сопряженное с числом α_k.

В силу сходимости ряда (3) функция (4) существует, являясь голоморфной внутри круга (0,1) и обладающей свойствами:

1) $|b(u)| < 1$ внутри круга (0,1)

2) $b(\alpha_k) = 0$.

§ **5. Основная проблема.** Теперь уже нетрудно построить функцию $f(z)$ обладающую следующими свойствами:

1°. $f(z)$ есть однозначная аналитическая функция, непрерывная на всей сфере комплексного переменного (регулярная и равная нулю в точке ∞) и неравная 0 тождественно.

2°. Точки голоморфности функции $f(z)$ всюду плотны на сфере Ω и, кроме того, $f(z)$ является моногенной во всех точках z_k (см. § 3) и в их предельной точке ξ.

3°. Имеем $f(z_k) = 0$ во всех точках последовательности $\{z_k\}$. Такой функцией будет, например, функция

$$f(z) = u \cdot (u - 1)^2 \cdot b(u),$$

где

$$u = h(z).$$

В самом деле, функция

$$\varphi(u) = u \cdot (u - 1)^2 \cdot b(u)$$

непрерывна в замкнутой области $\bar{B}$ (см. § 3), причем о области $\bar{B}$ имеем:

$$\varphi(0) = 0; \quad \varphi(1) = 0; \quad \varphi(\alpha_k) = 0.$$

* См., например., V. Smirnov, Sur les formules de Cauchy..., Изв. Акад. Наук СССР, 1932, № 3, стр. 338—339.

Кроме того, из равенства (1) § 1 следует моногенность функции $f(z)$ в точке $z=\xi$ (в которой $u=+1$).

§ **6.** Очевидно также, что нетрудно построить такую функцию $f(z)$ и в том случае, когда точки z_k образуют конечное число последовательностей типа (N) с предельными точками

$$\zeta_1, \zeta_2, \ldots, \zeta_n,$$

расположенными на всюду разрывном множестве особых точек функции $f(z)$. Для этого для каждой последовательности точек z_k типа (N) с предельной точкой ζ_q строим функцию $f_q(z)$ (точка ζ_q играет роль точки ξ), по типу построенной функции $f(z)$ в § 5, и полагаем*

$$f(z)=\prod_{q=1}^{n} f_q(z).$$

Заметим, наконец, что из изложенного в этой главе следует, что всякая последовательность типа (N) может являться множеством нулей всюду непрерывной однозначной аналитической функции (хотя мы, конечно, не ручаемся, что других нулей эта функция не имеет).

Иваново
1 XI 1934 г.

V. S. FÉDOROV. SUR LES DÉRIVÉES DES FONCTIONS PARTOUT CONTINUES D'UNE VARIABLE COMPLEXE

RÉSUMÉ

L'auteur donne les exemples des fonctions $f(z)$ analytiques, uniformes et partout continues, dont le domaine d'existence est toute la sphère de la variable complexe z à l'exception d'un ensemble E parfait partout discontinu et d'aire partout non nulle (le point $z=\infty$ étant situé à l'intérieur du domaine d'existence de ces fonctions). Ces fonctions possèdent de plus la propriété suivante: pour les points z_k d'un ensemble dénombrable N dont les points d'accumulation (en nombre fini) sont situés sur E on a $f(z_k)=0$ et il existe la dérivée $f'(z_k)$ pour chaque point de N (y compris les points d'accumulation). On peut construire une telle fonction analytique $f(z)$ pour chaque suite infinie $\{z_k\}$ ayant un seul point d'accumulation ξ et possédant la propriété:

$$\textit{la série} \quad \sum_{k=1}^{\infty} |\xi - z_k| \cdot \ln |\xi - z_k| \quad \textit{converge}.$$

---

* Особые множества E_q функций $f_q(z)$ не имеют попарно общих точек, так что все функции $f_q(z)$ моногенны во всех точках $\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n$. Особое множество функции $f(z)$ есть

$$E_1 + E_2 + \ldots + E_n.$$

ПОПРАВКИ

А. Н. Лебедев, автор статьи «Энзиматический распад сахара до углекислоты, спирта и молочной кислоты с промежуточным образованием триозы (соотв. триозо-фосфорной кислоты)», помещенной в № 8 ИМЕН за 1934 г. (стр. 1291—1297), просит сделать следующие исправления в тексте статьи:

Стран.	*Строка*	*Напечатано*	*Следует*
1291	5 св.	$C_3H_5Д_2RPO_4$	$C_3H_5O_2RPO_4$
"	6 сн.	$H_2O = CH_3CO \cdot COOH$	$H_2O + CH_3CO \cdot COOH$
1292	3 св.	$RCH_2(CHOH)_4 \cdot CH$	$RCH_2(CHOH_4) \cdot CHO$
"	5 св.	$RCH_2(COCHPH)_3 \cdot CH_2R$	$RCH_2CO(CHOH)_3 \cdot CH_2R$
1293	9 св.	CM_2OH	CH_2OH
"	8 сн.	CH_2H	CO_2H
1925	19 св.	Na_2SO_4. M-C — то же	Na_2SO_3 . M-C — тоже
"	21 св.	то же	тоже
"	7 сн.	фанилен	фенилен
1296	6 св. (загол.табл.)	гексозы)	гексозы [1])
"	9 св.	сульфита [1],	сульфита (39),
1297	17 св.	—	*Добавить.* 39. H.-S. Z. physiol. Chem. **132**, 288, 292 (1924).
"	2 сн.	nique de la glycérine	nique, de la glycérine
"	3 сн.	levure, de distillerie	levure de distillerie

Оглавление — Sommaire

Заглавие, отмеченное звездочкой, является переводом заглавия оригинала

Le titre marqué d'un astérisque est une traduction du titre original

Цена 3 руб. 50 коп.